This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

Commissioner **US Department of Commerce United States Patent and Trademark** Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)					
19 January 2001 (19.01.01)					

International application No. PCT/JP00/03744

International filing date (day/month/year) 08 June 2000 (08.06.00)

Applicant FUJIKAKE, Masato et al

Арр	lic	аг	ıť	S	or	а	g	ent's	file	reference
		_	_	_	_	_	_	_		

ETATS-UNIS D'AMERIQUE

00-031-PCT

Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	15 November 2000 (15.11.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Maria Kirchner

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

JP0003744

and the second of the second o	kether was prop Manifeld Assert a like the was problem Color was problem as a major of and a month of the tradition of a money and a major of a money and a money a	
		25
		. 20

/O 00/77093 A1

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2000年12月21日(21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 00/77093 A1

(51) 国際特許分類7: C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/03744

(22) 国際出願日:

2000年6月8日 (08.06.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/168176 1999年6月15日(15.06.1999) JI

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精 化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤掛正人 (FU-JIKAKE, Masato) [JP/JP] 浜本茂生 (HAMAMOTO, Shigeki) [JP/JP]. 川北知紀 (KAWAKITA, Tomoki) [JP/JP]. 吉仲正豊 (YOSHINAKA, Masatoyo) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori); 〒 540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大 手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 *(*広域*)*: ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: カルボキシル基含有重合体組成物

(57) Abstract: A carboxylated polymer composition which comprises (A) 100 parts by weight of a carboxylated polymer obtained by copolymerizing (a) an α , β -unsaturated carboxylic acid with (b) a compound having at least two ethylenically unsaturated groups and (B) 0.01 to 20 parts by weight of at least one of (c) a polyhydric alcohol/fatty acid ester and (d) an alkylene oxide adduct of a polyhydric alcohol/fatty acid ester. The composition has excellent solubility in water and is highly effective in thickening aqueous solutions. It is hence suitable for use as a thickener for various aqueous solutions.

(57) 要約:

 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A) 1 0 0 重 量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも 1 種の化合物(B) 0. 0 1 \sim 2 0 重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。該カルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れたものであるので、種々の水溶液の増粘剤として好適に使用されうる。



A STATE OF THE PARTY OF THE PAR

明 細 書

カルボキシル基含有重合体組成物

技術分野

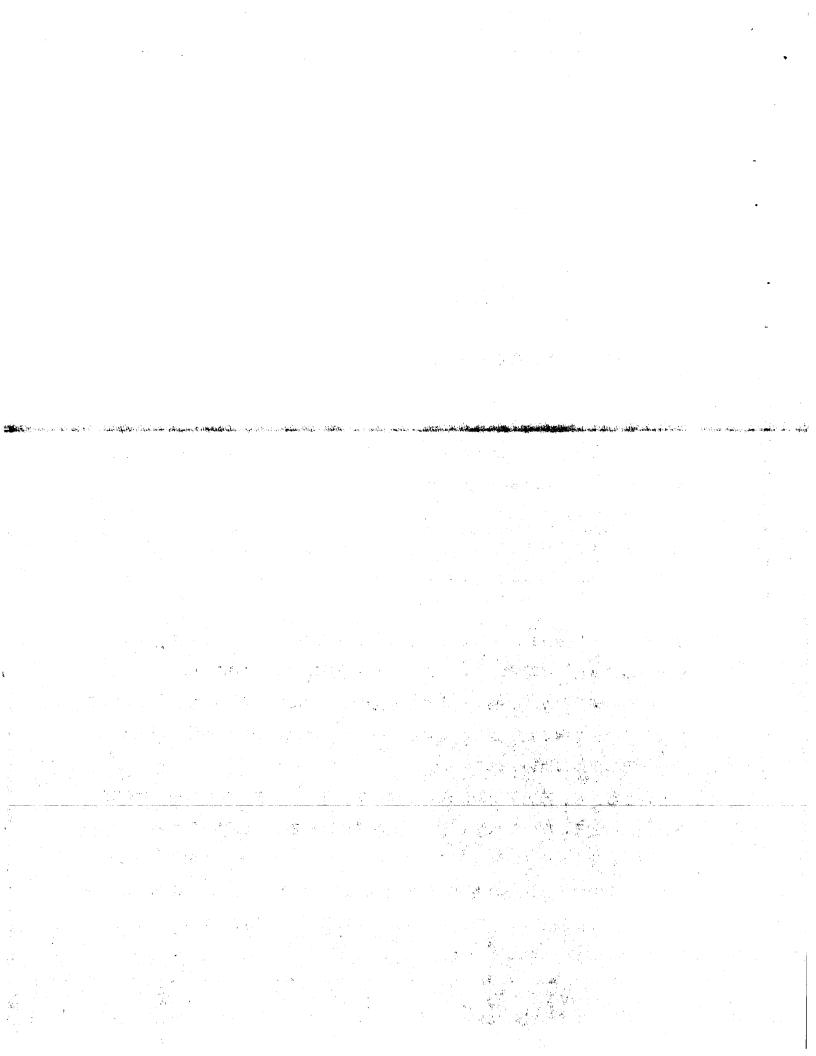
本発明は、カルボキシル基含有重合体組成物に関する。さらに詳しくは、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れ、各種水溶液の増粘剤として好適に使用し うるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。 -

背景技術

架橋型カルボキシル基含有重合体は、従来から各種水溶液の増粘剤として使用されている。これらの架橋型カルボキシル基含有重合体としては、例えば、アクリル酸などの α , β -不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体(米国特許第2923692号明細書)、 α , β -不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体(米国特許第2958679号明細書)、 α , β -不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体(米国特許第3426004号明細書)、 α , β -不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレートなどとの共重合体(特開昭58-84819号公報)などが知られている。

これらの架橋型カルボキシル基含有重合体は、水に溶解させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、増粘剤、乳化物や懸濁物などの懸濁安定 化剤などの用途に用いられている。

しかしながら、前記架橋型カルボキシル基含有重合体をこれらの用途に使用するためには、その均一な水溶液を調製する必要があるが、該架橋型カルボキシル基含有重合体を水に溶解させた際に塊状物(ママコ)が生成しやすく、いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなるので、均一な溶液を得ることが困難となるという欠点が



ある。従って、前記架橋型カルボキシル基含有重合体を用いる場合には、ママコの生成を防ぐために、高速攪拌下で徐々に架橋型カルボキシル基含有重合体を水中に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とするという欠点がある。

また、前記中和粘稠液の粘度が高いほど、増粘剤としての用途が広くなり、またその使用量の低減を図ることができるので、近年、高粘度を与える増粘剤用ポリマーの開発が待ち望まれている。

発明の開示

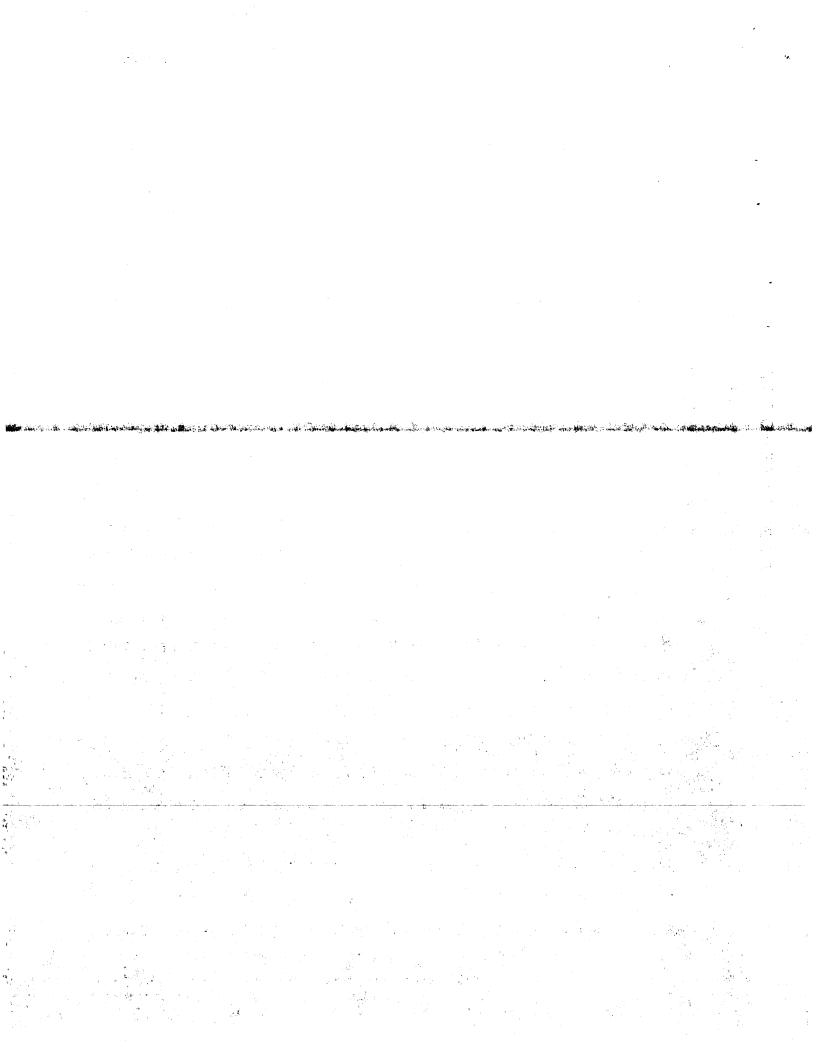
本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、水への溶解性に優れ、その水溶液をアルカリで中和した後に得られる中和粘調液の増粘性に優れたカルボキシル基含有重合体組成物を提供することを目的とする。

本発明は、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A) 1 0 0 重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも 1 種の化合物(B) 0. 0 1~2 0 重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

カルボキシル基含有重合体 (A) は、 α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを共重合させることによって得られる。

α, β-不飽和カルボン酸(a) としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの炭素数 3~5のオレフィン系不飽和カルボン酸などを挙げることができ、これらは



単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、安価で入手が容易であり、それ自身が水溶性に優れ、また後述するように本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和することによって得られる中和粘稠液が高い透明性を有するようになることから、アクリル酸が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中における α , β -不飽和カルボン酸(a)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、90重量%以上、好ましくは97重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、99. 99重量%以下、好ましくは99. 95重量%以下であることが望ましい。好ましい α , β -不飽和カルボン酸(a)の量は、90~99. 99重量%であり、より好ましくは97~99. 95重量%である。

エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としては、後述の不活性溶媒に溶解しうるものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトールなどのポリオールの2置換以上のアクリル酸エステル類;前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類;前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類;前記ポリオールの2置換以上のアリルエーテル類;フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5ーへキサジエン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、少量で高い増粘性を付与し、乳化物、懸濁物などに高い懸濁安定性を付与することから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースの少なくとも1種が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中におけるエチレン性不飽和基を少なくとも

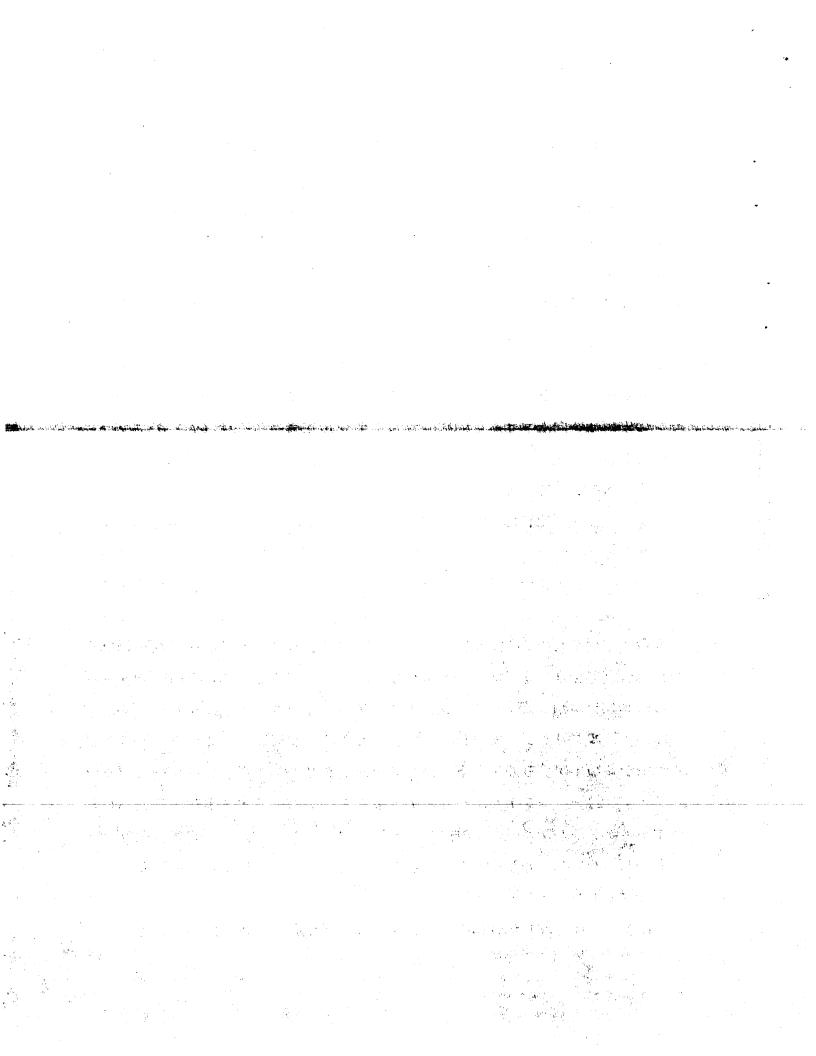
									,
The analysis in the second contract of the con									10
									.•
									•
					•	•			
									4
						. •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
	Marie Jule Sept								
	1								
				en e					
				•				ı	* * *
	*				·				:
									- 1 · 1 · .
		Section 19	with the second		s 1	•			
) 								4
	N.	- 15 × 2							
	(p)		and the second		. V .				
			- 1. - 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.	en e					
	L								
		<u> </u>							· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
								er er er er Kal	
	r de la companya de l							a S	
							•		
			eren med til kommune. Rediktor er en som er en som er	and a second of the second of					
	e Service Georgia						er anderen er		
	and the second s								e de la companya de
				en e	•				

2個有する化合物(b)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の量は、0.01~10重量%であり、より好ましくは0.05~3重量%である。

なお、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させる際には、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる目的で、カルボキシル基含有重合体(A)のモノマー成分として、前記 α , β -不飽和カルボン酸(a)以外の α , β -不飽和化合物を配合することができる。

前記 α , β -不飽和化合物の種類には特に限定がない。その具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリレート、デシルアクリレート、アクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウロイルアクリレート、ステアリルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が1~30のアルキルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレートなどのアクリル酸エステル類;これらに相当するメタクリル酸エステル類;ビニルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類;アクリルアミド、Nーメチルアクリルアミド、Nーエチルアクリルアミド、Nー t ーブチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類;これらに相当するメタクリルアミド類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類などを挙げることができ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記 α , β -不飽和化合物の量は、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレ



ン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の合計量100重量部に対して、該 α , β -不飽和化合物を添加することにより、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる観点から、0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上とすることが望ましく、また増粘性が著しく低下することを回避する観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下であることが望ましい。好ましい α , β -不飽和化合物の量は、0.1~20重量部であり、より好ましくは1~10重量部である。

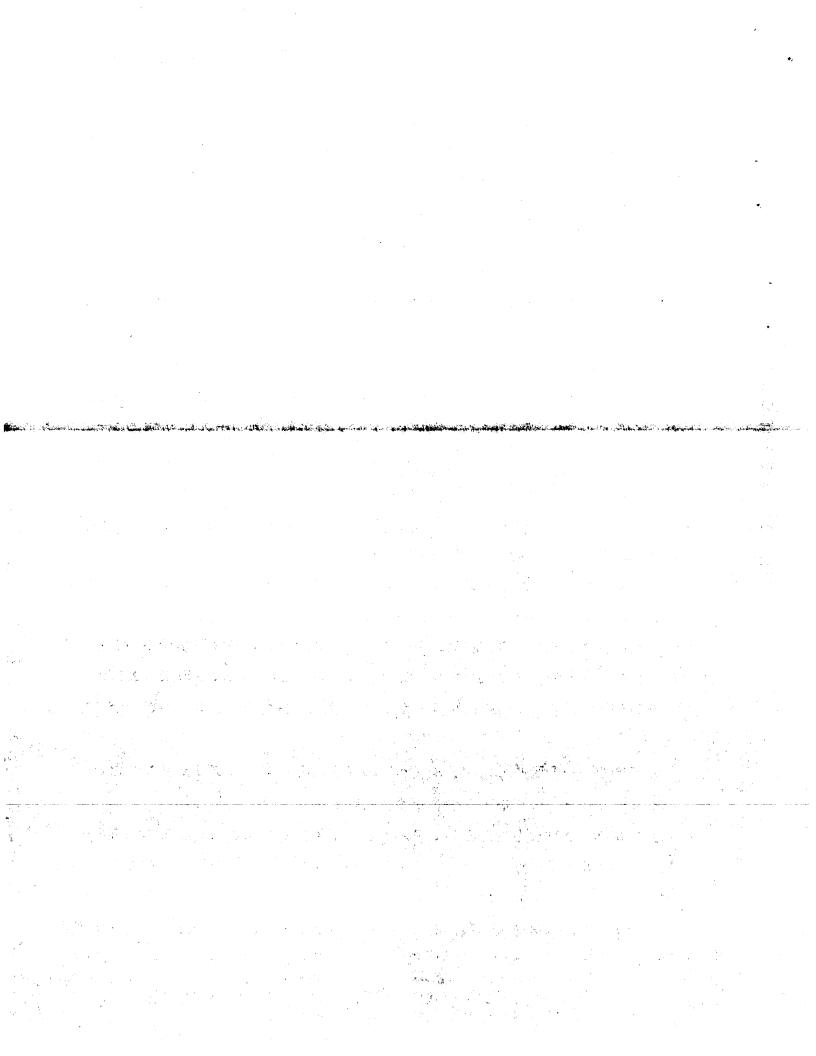
化合物(B)は、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種であり、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、多価アルコール脂肪酸エステル(c)における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の代表例としては、グリセリンまたはポリグリセリンと、炭素数 10~30の脂肪酸とのエステルが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルが好ましい。

ステアリン酸エステルの具体例としては、ステアリン酸グリセリル、ジステア



リン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、ステアリン酸ジグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペンタステアリン酸テトラグリセリル、ステアリン酸へキサグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ステアリン酸デカグリセリル、システアリン酸デカグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ペンタステアリン酸デカグリセリル、ヘプタステアリン酸デカグリセリル、デカステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

イソステアリン酸エステルの具体例としては、イソステアリン酸グリセリル、イソステアリン酸ジグリセリル、イソステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、トリイソステアリン酸デカグリセリル、ペンタイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

オレイン酸のエステルの具体例としては、オレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、オレイン酸ジグリセリル、ジオレイン酸ジグリセリル、オレイン酸テトラグリセリル、ペンタオレイン酸テトラグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ペンタオレイン酸ヘキサグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、ジオレイン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸デカグリセリル、ヘプタオレイン酸デカグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、デカオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸

		,
		-
		•
		·
Maril accord		Tida Mariana and Maria
	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	egy villeget et grand sjeneg begreet to sta van 12 a
		9 (
*		
		Fair Tari
:		
1 2: F		
e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		
*	right of the control of the state of the control of	
	그들이 하는 것은 사람들이 가는 전쟁에 가는 경험에 되는 것이 되었다. 그렇게 한 경험에 가장 함께 가장 함께 되었다. 그는 것을 받았다. 그는 그를 보고 있다. 	and the second s
- : 		
ţ.		
) 200		
	en e	
4 - 7: 1 - 7: 1 - 4:		
\$150 \$150		
		21

デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、オレイン酸へキサグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、オレイン酸ジグリセリルおよびトリオレイン酸グリセリルが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)は、前記多価アルコール脂肪酸エステル(c)のアルキレンオキサイド付加物である。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)に おける好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレ イン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以 上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコール脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸のエステル、ヒマシ油、ヒマシ油誘導体等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)におけるオキシアルキレン鎖の好適な例としては、式(I):

$$-(CH_2 - CHR^1 - O)_n - (I)$$

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、n は $1 \sim 1$ 0 0 の整数を示す)

で表わされるオキシアルキレン鎖が挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の代表例と

								Z .
								,
							•	
								-
								v,
								÷
						e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		
								•
A Company of the State of	ar o tin til lan <mark>de fra</mark> nsk en til <mark>fleske frå</mark> skalender. Et bli ef	The state of the s	and which will be	the same the same	Andrews and		Control of the Control of the Control	Control of the Control of the Control
								*
x 1 .								
				•			•	
The state of the s					*			
						en e		
			•				energy en	
et en			•					
		nag i kalif si ba. Tangan						
					Year of the			
					1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		the wind to the second	
					(98) (1) (2) (3)			
<u> </u>							· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<u> </u>
•								
Capacita R	economic de la companya del companya del companya de la companya d							
			e 2					
			Modern Co.			Sager and the sa		
·						Desired to the second s	:	
						tit var it en katherine. Optimistische		
							en e	engan Kanangan dipan
eff								

しては、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

前記ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステルの具体例としては、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ペンタオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、イソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビットなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体の具体例としては、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルの具体例としては、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、シイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、シイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、シイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の中では、 少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、か つ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を 維持したまま増粘効果を付与することができることから、ポリオキシエチレン硬

		×	
			4
		•	
	$\cdot\cdot$	•	
4			-
		,	
56 m	and the second of the second o		
	and the control of th	respiration and participation of the	Maria Strain.
		100	
		• ···	
			4
\$			
		. '	
1 - 1			
1.1			
H.			
yl.	ante de la section de la completa d La completa de la co	•	
41			
n			
18 . 18			
i zi			
•	and the first of the control of the first of the control of the control of the control of the control of the c The control of the control of		
<u> </u>	보는 사람들은 사람들이 가는 하는 하는 사람들은 사람들이 되었다. 그는 사람들은 사람들은 사람들은 사람들은 사람들은 사람들은 사람들은 사람들은		
4. 17			

化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油および テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種である化合物(B)の量は、カルボキシル基含有重合体(A)100重量部に対して、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の水への溶解性を向上させる観点から、0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上であり、また本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の増粘効果を十分に発現させる観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。該化合物(B)の量は、0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の製法には、特に限定がない。本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、以下の方法によって調製することができる。

- (1) α , β 不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)を重合させる際に、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル(c)および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド 付加物(d)を重合初期から共存させて重合する方法
- (2) α , β 不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2個有する化合物(b)を混合した後、得られた混合物に多価アルコール脂肪酸 エステル(c)および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を連続的に添加しながら、 α , β 不飽和カルボン酸(a)と エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)とを重合させる方法
- (3) α , β 不飽和カルボン酸(a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2個有する化合物(b) を先に重合させ、その重合が終了した後、得られたスラリーに多価アルコール脂肪酸エステル(c) および/または多価アルコール脂肪

			,
			•.
		•	
			•
	historia en ha sa		
			\$
			in the second se
	$\mathcal{D} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\mathcal{A}}^{2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\mathcal{A}}^{2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\mathcal{A}}^{2} \right)$		
Section 1			
			·

酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を添加する方法

(4) α , β - 不飽和カルボン酸(a)、ならびに多価アルコール脂肪酸エステル(c) および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d) を混合した後、得られた混合物にエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b) を連続的に添加しながら重合させる方法

より具体的には、例えば、前記方法(1)において、攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた反応容器に、それぞれ予め所望量で秤量された、 α , β -不飽和カルボン酸(a)、エチレン性不飽和基を少なくとも2個以上有する化合物(b)、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)、ラジカル重合開始剤、ならびに不活性溶媒を仕込む。

反応容器内の内容物を攪拌し、均一な組成となるように混合した後、反応容器の上部空間に含まれている酸素ガスおよび内容物中に溶解している溶存酸素を除去するために、内容物中に窒素ガスを吹き込む。重合反応は、温浴などで20~120°C、好ましくは30~90°Cに加熱することによって行なうことができる。重合反応は、通常2~10時間で終了する。

重合反応終了後、減圧または常圧下、加熱することにより、反応溶液から不活性溶媒を留去することにより、カルボキシル基含有重合体組成物を白色微粉末として得ることができる。

 α , β -不飽和カルボン酸(a)、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)、多価アルコール脂肪酸エステル(c)、多価アルコール脂肪酸エステルでルキレンオキサイド付加物(d)、ラジカル重合開始剤および不活性溶媒の仕込み全量における α , β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物の合計仕込量は、容積効率を高め、生産性を向上させる観点から、1 重量%以上、好ましくは 5 重量%以上であることが望ましく、また重合反応の進行に伴って重合体の析出が著しくなり、スラリーの粘度が高

				•		
						,
				•		,
						•
					•	•
					. •	
						F
				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	to the second se	
						•
					. * - *	
Maria Maria Maria	LANGE TO STATE OF THE PARTY OF THE PARTY.	and the state of t	distribute and the state of the	and the same of th	The straight with training which the same wifer to	es gal ants, sies
						*
	,					
						;
8,1%						
						:
	and the second of the second					1.
					•	
4						
		2. 名·罗洛蒙尔。———				
e e e e e e e e e e e e e e e e e e e					The state of the s	
				than the second second	And the second	
To a second						
\$25 \$1.00	ज्ञान्त्र कुल्क	And the second of the second o				
A. Grand						
\$ 6					•	
7						
en e						
					<i>.</i> **	."
Marine (1)						
eleni J						
No.		$\mathcal{A}(g_{i}) = \frac{L_{i}}{p_{i}} \mathcal{A}(g_{i})$				
		*				

くなるのを回避し、反応を円滑に進行させる観点から、30重量%以下、好ましくは25重量%以下であることが望ましい。好ましい合計仕込量は、1~30重量%であり、より好ましくは5~25重量%である。

不活性溶媒としては、 α , β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)は溶解するが、得られるカルボキシル基含有重合体組成物は溶解しない溶媒であればよく、特に限定がない。該不活性溶媒の代表例としては、エチレンジクロライド、ノルマルペンタン、ノルマルペシタン、イソオクタンなどのハロゲン置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロペキサン、メチルシクロペキサンなどの炭素数 $5 \sim 7$ の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどのハロゲン置換されていてもよい芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどの酢酸アルキルエステル、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトンなどのケトン系化合物などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの不活性溶媒の中では、品質が安定しており、入手が容易である観点から、エチレンジクロライド、ノルマルペキサン、シクロペキサン、ノルマルペプタンおよび酢酸エチルが好ましい。

ラジカル重合開始剤の種類には特に限定がない。その具体例としては、α,α'ーアゾイソブチロニトニル、2,2'ーアゾビス-2,4ージメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'ーアゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキサイド、第3級ブチルハイドロパーオキシドなどを挙げることができる。

ラジカル重合開始剤の量は、その種類や反応温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、 α , β - 不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物の合計量に対して、重合反応速度を増大させる観点から、0. 1 重量%以上、好ましくは 0. 3 重量%以上とするこ

		,
		,
		•
		•
		_
	•	•
na dina si sa		
Marie	en de la company	終門教団 (権権の)
• 1,		
		•
	en de la composition de la composition La composition de la	٠
,		
The state of the s		
1		
•		
Marketine .		
o¥ge National		
	and a control of the first of the control of the second of the control of the control of the control of the co The control of the control of	
M [*])	and the first of the control of the first of the first of the control of the control of the control of the cont The control of the control of	•
	en en en kompanion de la companion de la compa La companion de la companion d	w .

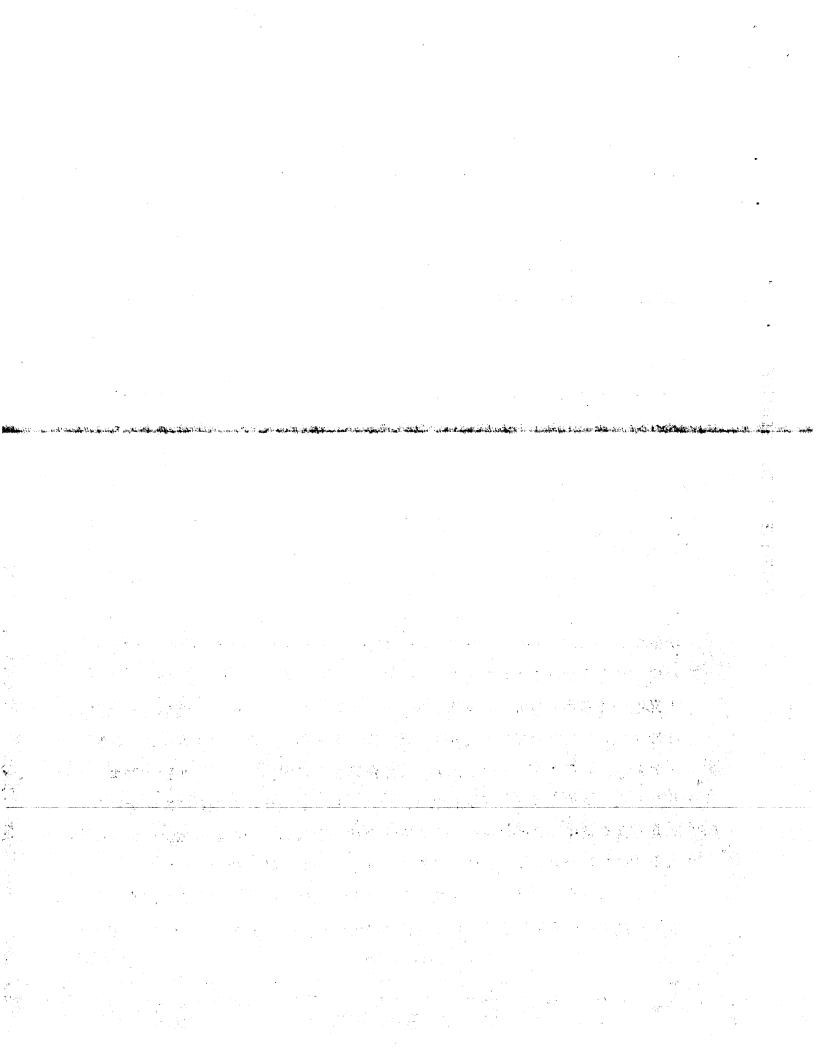
とが望ましく、また重合反応の際の除熱を容易に行なうことができるようにするために、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいラジカル重合開始剤の量は、 $0.1\sim10$ 重量%であり、より好ましくは $0.3\sim3$ 重量%である。

なお、反応の際に酸素が存在していると、反応に悪影響を及ぼすため、あらか じめ反応系から酸素を除去しておくことが好ましい。したがって、反応時の雰囲 気は、酸素による影響を回避する観点から、例えば、窒素ガス、アルゴンガスな どの不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

かくして本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が得られるが、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、水に溶解した後、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどの塩基でその水溶液のpHが4~11となるように調整することにより、中和粘稠液を得ることができる。この中和粘稠液は、従来の架橋型カルボキシル基含有重合体を用いて中和粘稠液を調製した場合と対比して、増粘性に優れたものである。

さらに、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水に溶解させても、従来の架橋型カルボキシル基重合体と対比して、ママコが発生しにくく、水に対する溶解性に優れ、しかも中和する前の水溶液の粘度が非常に小さいので、高濃度で水中に溶解させることができる。

本発明のカルボキシル基合有重合体組成物が、このように優れた溶解性を発現する作用などは現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)のエーテル結合もしくは水酸基または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のエチレンオキサイド基と、カルボキシル基合有重合体中のカルボキシル基とが会合体を形成し、隣接する疎水性基(炭化水素化合物)がカルボキシル基含有重合体を部分的に疎水化するため、カルボキシル基含有重合体の初期の水和を抑制し、その結果、ママコが生成しにくいなどの優れた溶解性を実現するものと推測される。



また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、高い増粘効果を発現する作用などについても現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)が水素結合、イオン結合などでカルボキシル基含有重合体を適度に三次元化することに基づいて、カルボキシル基含有重合体を単独で使用した場合と対比して、より高い増粘効果を発現することに起因するものと推測される。

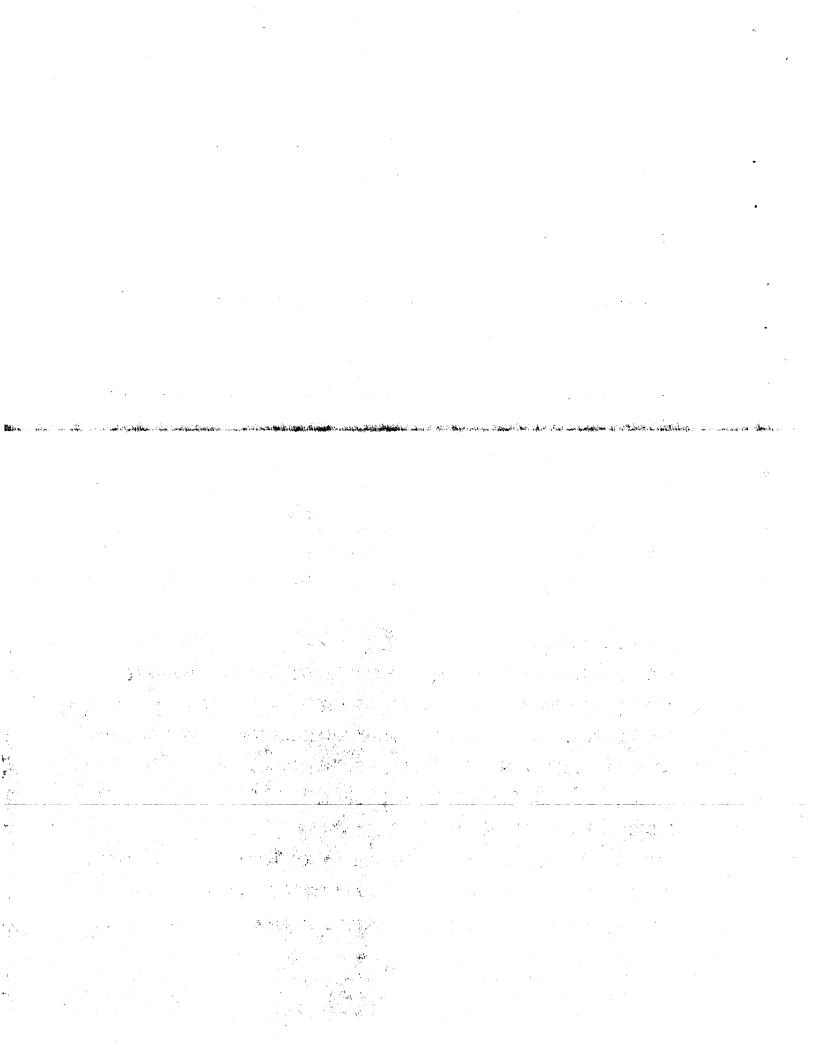
実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実 施例のみに限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500mL容の4つ口フラスコ内に、α, β-不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸60g、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としてペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.42g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)としてポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)3.0g、アゾビスイソプチロニトリル0.009gおよびエチレンジクロライド375gを仕込み、攪拌し、混合した後、フラスコ内の上部空間に存在している酸素ガス、ならびに得られた溶液中に溶解している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを100ml/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、70~75℃に加熱して3時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110℃に加熱し、エチレンジクロライドを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。 得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、



溶液粘度および中和粘稠液粘度を以下の方法によって測定した。その結果を表 1 に示す。

(1)無攪拌溶解時間

容量500mlのビーカーにイオン交換水298.5gを入れ、攪拌せずにカルボキシル基含有重合体組成物1.5gを一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでに要する時間を測定する。

(2) 攪拌溶解時間

容量500m1のビーカーにイオン交換水298.5gを入れ、4枚羽根パドル(翼径50mm)を備えた攪拌機を用い、300rpmの回転速度で撹拌し、カルボキシル基含有重合体組成物1.5gを一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでの時間を測定する。

(3)溶液粘度

前記(2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した0.5 重量%溶液の粘度をB型回転粘度計により25℃、20 r p m で測定する。

(4)中和粘稠液粘度

前記(2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した0.5 重量%溶液を水酸化ナトリウムでpH7に中和し、中和粘稠液を得た。

この中和粘稠液の粘度をB型回転粘度計により25℃、20rpmで測定する

実施例2~3

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の量を0.6g(実施例2)または6.0g(実施例3)に変更した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60g(実施例2)または67g(実施例

				•
	•*		<i>t i</i>	•
				•
				•
				•
			A Company of the Comp	
The state of the s	and the second s	tigaga sa kalis sakerindahan mengapi asah jada halla milasaan .		o di aggi ingganga agada d i ag ada di i
				3
				<u></u>
		en e		
4. 4.				
\$ *				•
4				
Reserved to the second	en e			
: a				
		*.		

3) を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 1に示す。

実施例 4

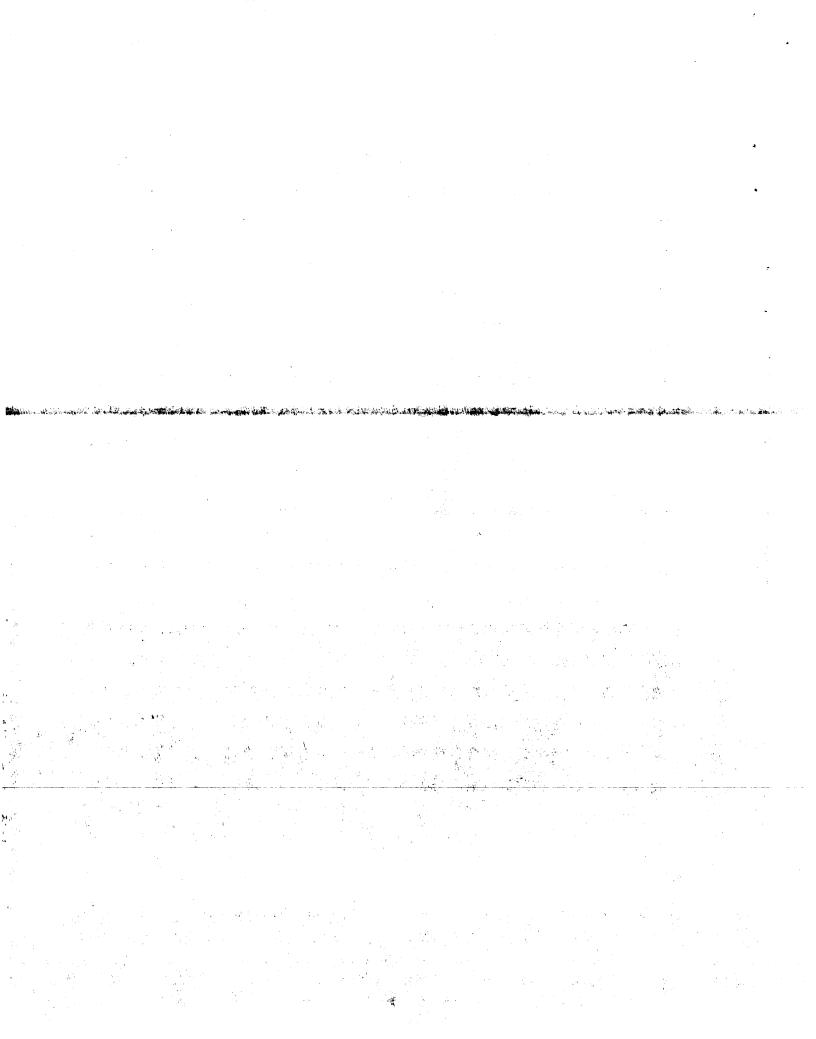
攪拌機、滴下ロート、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500m 1容の4つロフラスコに、 α , β -不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸40g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)としてポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)3.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.14g およびノルマルへキサン223gを仕込み、均一に攪拌し、混合した後、フラスコの上部空間および得られた溶液中に溶解している酸素を除去するため、溶液中に窒素ガスを100m1/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、 $55\sim60$ に加熱し、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としてポリアリルサッカロース0.45gおよびノルマルへキサン10gからなる混合溶液を約2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、1時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110℃に加熱し、ノルマルヘキサンを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 1に示す。

実施例5

実施例4において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂



肪酸エステル(c)としてオレイン酸ジグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGMO-90)2.0gを用いた以外は、実施例4と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 1に示す。

比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体60gを得た。このカルボキシル基含有重合体の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

比較例2~3

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の添加量を0.005g(比較例2)または15g(比較例3)に変更した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60g(比較例2)または77g(比較例3)を得た。このカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

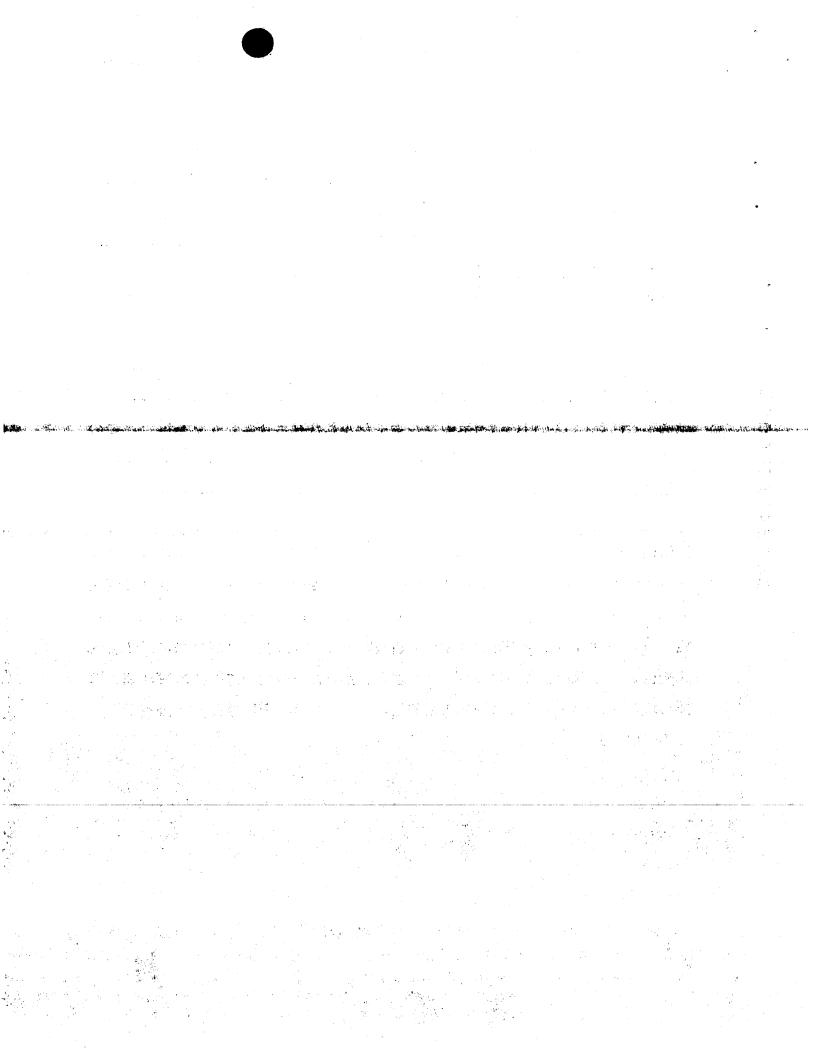


表 1

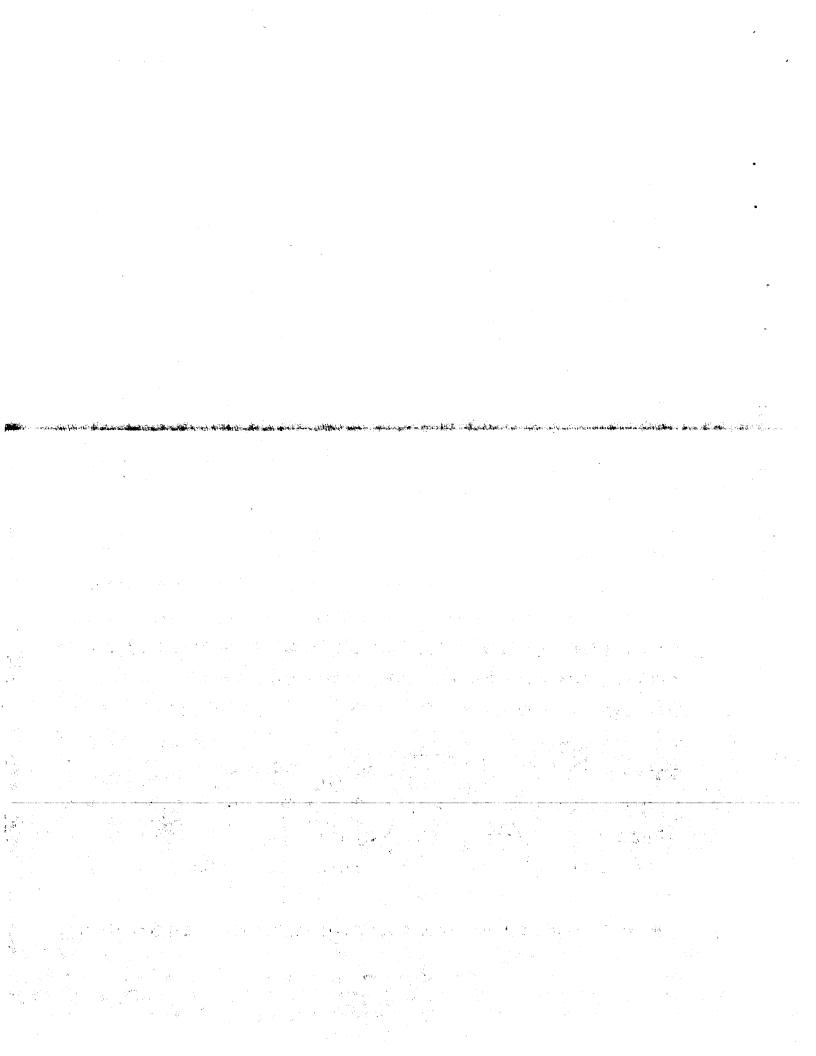
ch: th: Mi = 0	溶解	寺間	溶解液の粘度	中和粘調液の粘	
実施例番号	無攪拌(分)	攪拌 (分)	(mPa·s	度 (m P a・s)	
実施例 1	2 0	3	2	59000	
実施例 2	7 0	1 0	8	4 9 0 0 0	
実施例3	1 5	2	0.8	45000	
実施例 4	3 5	5	5	3 8 5 0 0	
実施例 5	2 0	3	2	36500	
比較例 1	1 0 0 0	1 5 0	6 8 0	3 8 0 0 0	
比較例 2	960	1 4 5	6 8 0	3 8 0 0 0	
比較例3	1 5	2	0.1	26000	

表1に示された結果から、実施例1~5の方法によれば、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル(c)または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)が使用されているので、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例6

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:HCO-10、エチレンオキシド10モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、



[±£

WO 00/77093 PCT/JP00/03744

溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例7

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日本油脂(株)製、商品名:ユニオックスHC-40MIS、エチレンオキシド10モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例8

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット(日光ケミカル(株)製、商品名:GO-4、エチレンオキシド6モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例9

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット(日光ケミカル(株)製、商品名:GS-6、エチレンオキシド6モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様に

		•
		•
		•
		-
	AL THEN HELD CONTROL OF THE STATE OF THE SECOND PROPERTY OF THE SECO	appare a se
•		
		rati
		*
		+ ±
et.		
3) *:		
£ .		
T _i		
•	en de la composition de la composition La composition de la	
		50
(m. 17.1	그는 이번 마이트를 하다고 됐다. 그는 이 그는 그는 이번 이를 하는 것이 되었다.	
T		
3		
igh. Eil		
7		
\$		
ı ;		
l:		
nk V		
Ār		
t_{i}^{i}	responding to the property of the control of the co	
1.5		

して白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例10

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:TMG〇-15、エチレンオキシド15モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

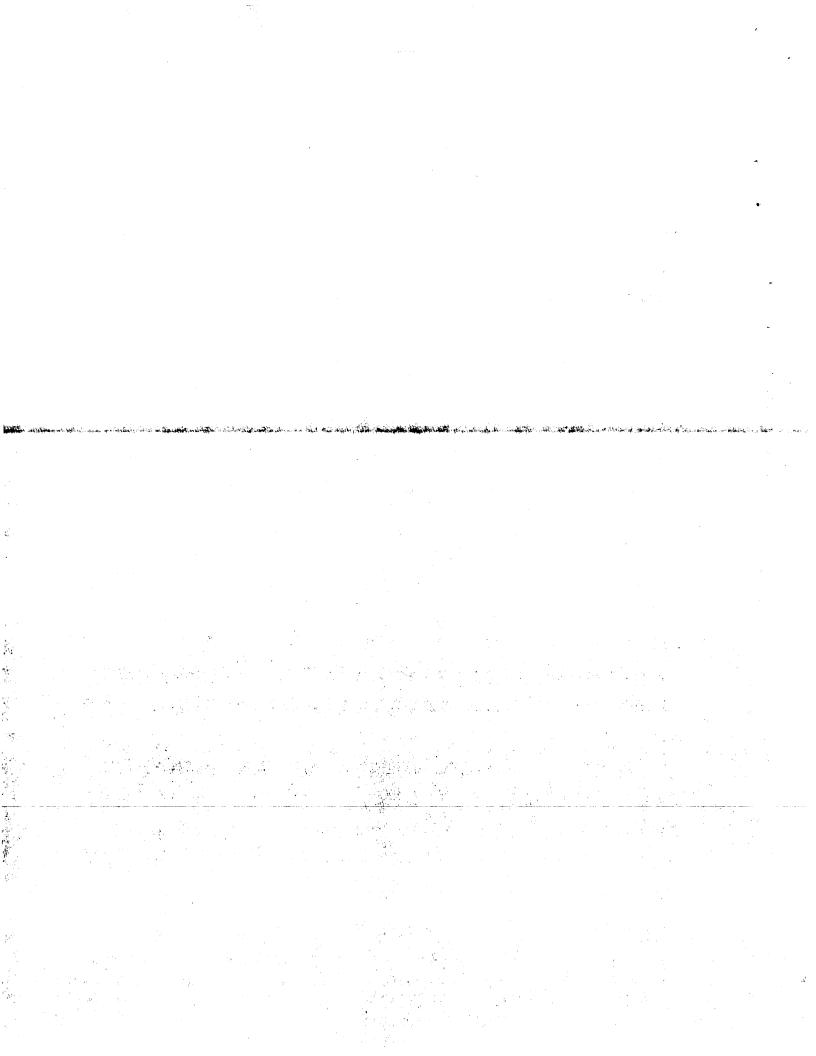
実施例11

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(商品名:RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物、日本エマルジョン(株)製)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例12

実施例1においてポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン



酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日本エマルジョン(株)製、商品名:RW IS-360、エチレンオキシド60モル付加物)1.5gおよびポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例13

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日本エマルジョン(株)製、商品名:RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物)1.5gおよび多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてペンタオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Decaglyn-5-0)1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例14

実施例1において、 α , β - 不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸57. 6g、 α , β - 不飽和化合物としてラウロイルメタクリレート2. 4gを使用した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物63gを得た。

		***				•
						,
						4
						1
						•
					en de la companya de	
						-
	Constitution in incident Constitution (Constitution of the Constitution of the Constit	in Albert Address - mad by their milet destroy he distributed		ransku star 4 million mijeringalitik met, silaktik	and the second s	the self to make the make to be producted to be the
						# * #
					•	e^{i}
						•
						in the \$ 1.50 miles of the second of the s
			en e		and the second	
*.						
n de		en e				
ing s Marin				$\mathcal{L}_{ij} = \frac{\mathcal{L}_{ij}}{2} + \frac{\mathcal{L}_{ij}}{2} + \frac{\mathcal{L}_{ij}}{2}$		
Agrico					n de la companya de La companya de la co	and the second s
(ph)						
100° 200° 200°						
36					Sauth Carlos Car	
				en julion de la companya de la comp Na la companya de la		
K.,						
- 15 - 15						
			\$ 1.00 m			
			e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		100 mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/mg/m	
1 * 1 W +						
σ_{q}			and the second s	•		
						A Company
			the state of the s			10 g

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

比較例 4

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにステアリルアルコール(試薬) 3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

表 2

宇华周来 早	溶解時間		溶解液の粘度	中和粘調液の粘度がある	
実施例番号	無攪拌(分)	攪拌 (分)	(mPa·s	度 (m P a・s)	
実施例 6	5 0	7	1 0	5 3 0 0 0	
実施例7	4 0	6	1 2	5 1 0 0 0	
実施例8	3 0	4	1 0	55000	
実施例 9	8 0	1 2	3 0	58000	
実施例10	5 0	7	1 2	56000	
実施例11	7	3	2	58000	
実施例12	1 8	3	6	51000	
実施例13	1 4	2	4	5 2 5 0 0	
実施例14	3 0	1 4	3 0	48500	
比較例 4	1 0 0 0	1 5 0	600	4 0 0 0 0	

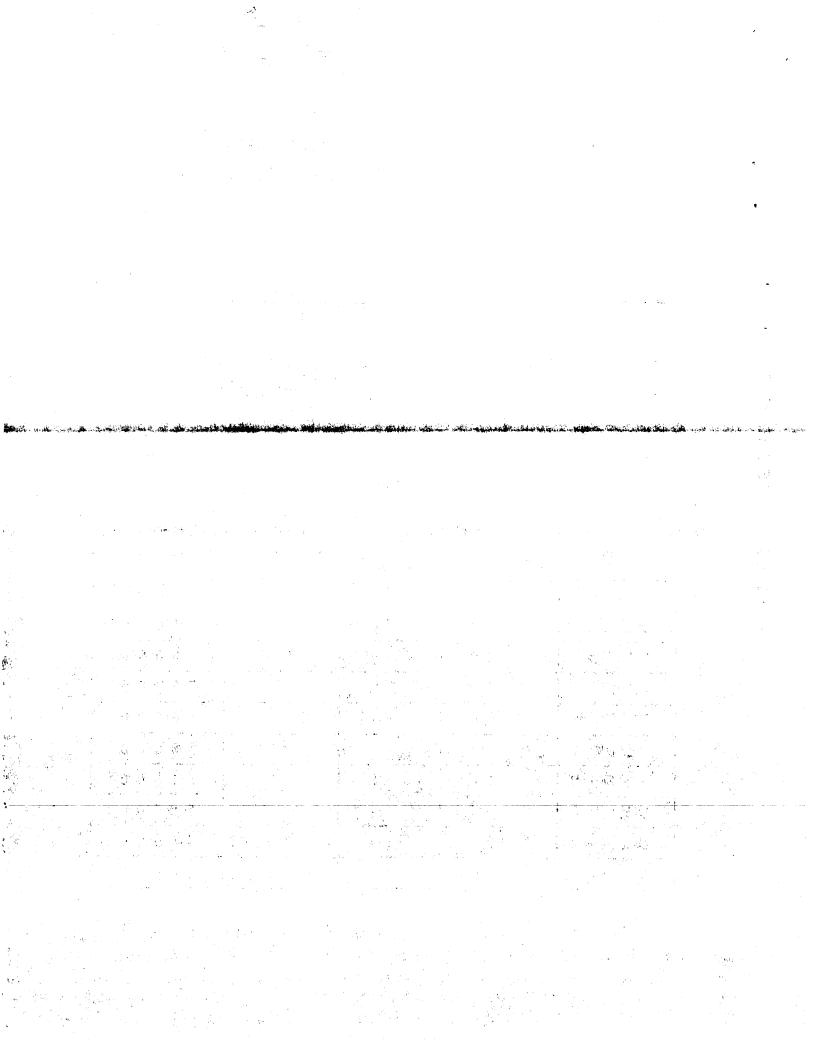


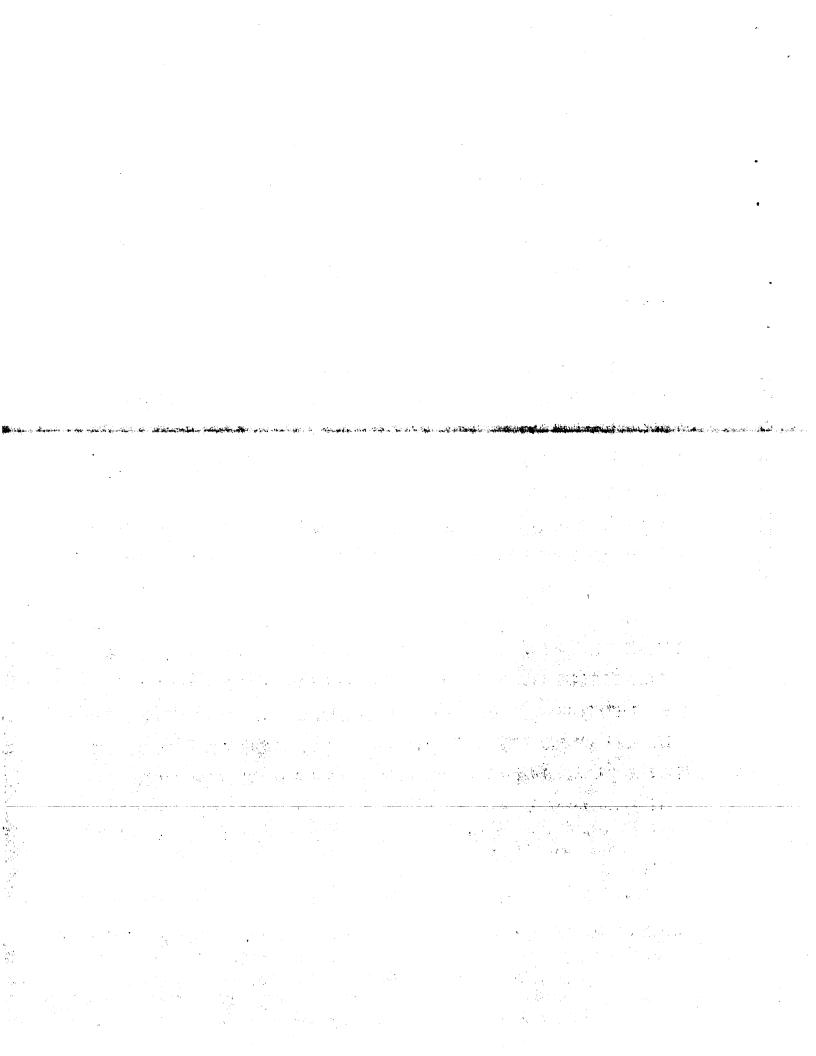
表2に示された結果から、実施例6~12によれば、従来使用されている多価アルコール(ステアリルアルコール)が用いられた比較例4と対比して、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)として、実施例1で用いられたポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレンド・オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレンヒマシ油を用いた場合であっても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例13によれば、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を併用しても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例 14 によれば、 α , β - 不飽和化合物としてラウロイルメタクリレートを併用しても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例 15

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール 脂肪酸エステル(c)としてデカオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株



)製、商品名:Decaglyn-10-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例 1 6

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてペンタオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Decaglyn-5-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

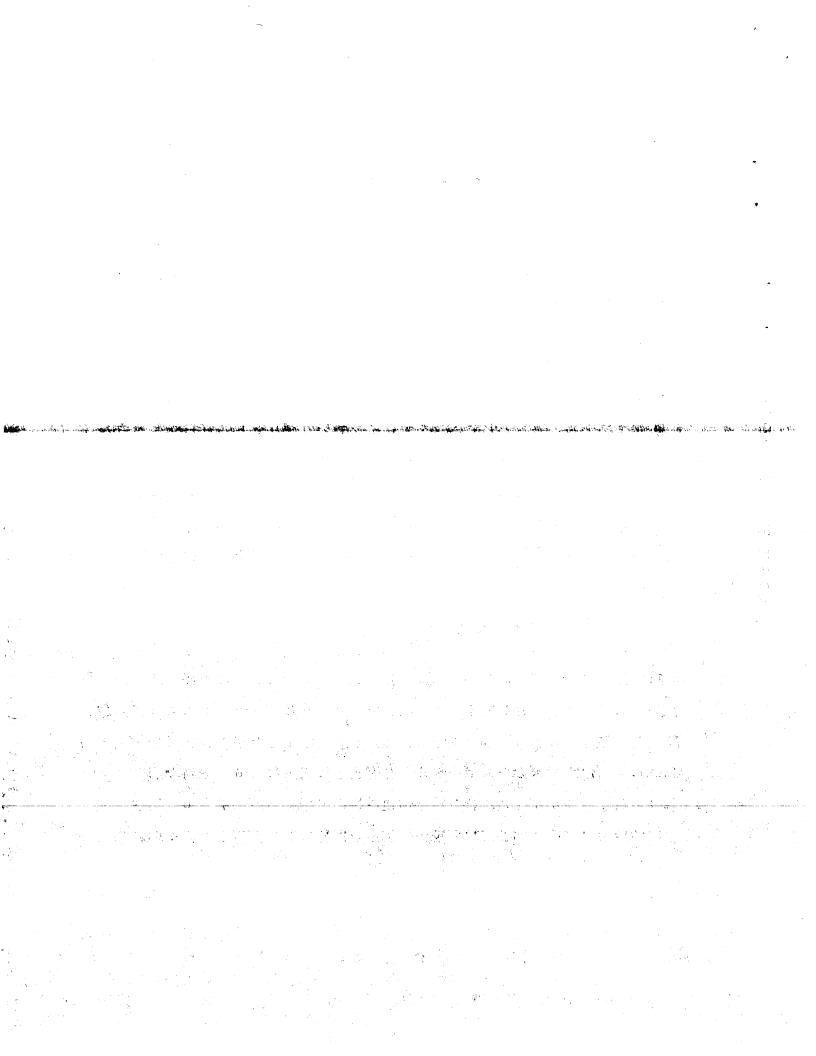
得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例17

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Decaglyn-1-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例18



実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸ヘキサグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Hexaglyn-1-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例19

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸ジグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名: DGMO-90、)3.0 gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度、中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に 示す。

実施例20

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてトリオレイン酸グリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGO-80)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

/ma				Z 1
				.=
			**	
				٠
				.
				•
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
The state of the s	man the second s	op and the wife a femiliane		and the second second second
			A STATE OF THE STATE OF	
	•			**
				* 1
				•
A STATE OF THE STA				
		and the second of the second o		
7: 1				
				."
		4. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 1		
	2 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -		and the second s	
	and the second s			
	e de la companya de La companya de la co		and the state of t	

比較例5

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにグリセリン3.0 gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物59gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

比較例 6

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサグリセリン 3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基合有重合体組成物59gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

表 3

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度	中和粘調液の粘	
美 飑例留写	無攪拌(分)	攪拌 (分)	(mPa·s	度 (m P a・s)	
実施例 1 5	2 0	3	2	66000	
実施例 1 6	2 0	3	2	58000	
実施例17	4 0	6	1 0	58000	
実施例18	3 5	5	2 0	57000	
実施例19	3 5	5	1 5 0	58000	
実施例20	3 5	5	1 0	50000	
比較例 5	9 3 5	1 3 0	9 4 0	4 2 0 0 0	
比較例 6	900	1 2 0	8 4 0	4 0 0 0 0	

				,
				4
•				•
				_
Manufelin radio di martin di rati. Ambando di silar da sa sensificada di distribu				
·				
		·		ê
	e para di California			
			e de la companya de La companya de la co	
Andrew Control of the	and the second s			
$C_{ij} = rac{\partial C_{ij}}{\partial C_{ij}} + rac{\partial C_{ij}}{\partial C_{ij}} + rac{\partial C_{ij}}{\partial C_{ij}} + rac{\partial C_{ij}}{\partial C_{ij}} + rac{\partial C_{ij}}{\partial C_{ij}}$			en e	
				<u>w</u>
数据的 电话 电话 电话				
			and the second s	
		na kalendaria da karandaria da karandaria da karandaria da karandaria da karandaria da karandaria da karandari Barandaria da karandaria d		
	and and the constant	en e	and the second s	
				÷
	- 1			

表3に示された結果から、実施例1で使用された多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の代わりに、種々の多価アルコール脂肪酸エステル(c)を用いても、無攪拌状態および攪拌状態のいずれであっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性に優れているため、特殊な溶解装置を使用しなくても溶解時間を大幅に短縮することができるという優れた効果を奏するものである。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解させて得られた水溶液を適当な塩基で中和すると、非常に高い粘度を有する中和粘調液が得られる。

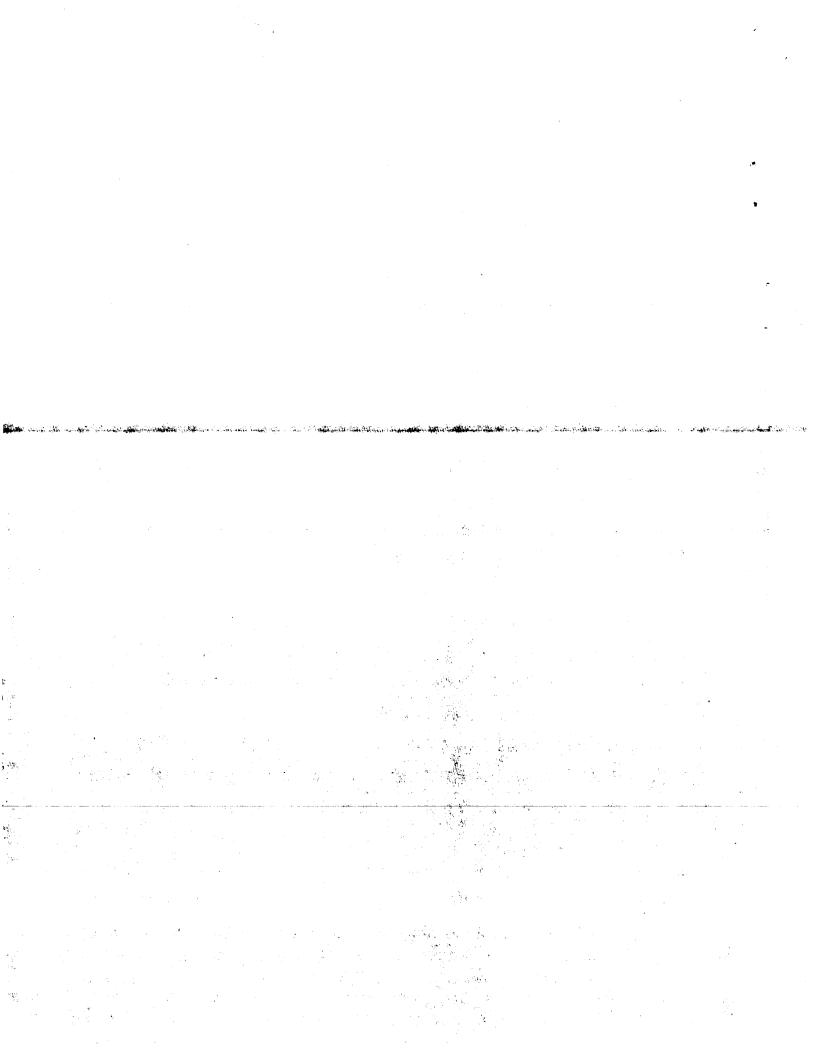
したがって、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、各種水溶液の増粘 剤として好適に使用しうるものである。



ha minimum salah dalah dalah samuar da dalah salah dalah salah dalah dalah dalah dalah bara dalah barak dalah bara

請求の範囲

- 1. α , β 不飽和カルボン酸(a) とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A) 100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d) のうちの少なくとも1種の化合物(B) 0. 01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。
- α , β 不飽和カルボン酸(α)が、アクリル酸である請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 3. エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)が、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 4. 多価アルコール脂肪酸エステル(c)における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 5. 多価アルコール脂肪酸エステル(c)が、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルである請求項4記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 6. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項1記載のカルボキシル基



含有重合体組成物。

7. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)が、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項6記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

							2 0
50 g							•
							な
							-
							-
				1			
enia.	in Control				tave!		
The second of th	chips con the Authority when	li belde (1925) problem (p. 1759) relder relde problem in installed belde installe	· Amino com della disconsidera	teleparation in the second and the second second	en en de california de la compansa del compansa de la compansa del compansa de la compansa del la compansa de l	White the state of	AND THE PROPERTY OF THE PARTY O
			•			,	
1 14 14							
							#7
							A via
•							2.54
							F
							¥
¥				-			
Art.							
· ·		2 1					. Car
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
			e jaka				
		ing sa managan da sa manag Managan da sa managan da s					
## 15 Page 15						A Section of the Sect	
						er en er en	
The state of the s							
MM E. S.							
∳							
$\frac{p_{ij}}{p_{ij}} = \frac{p_{ij}}{p_{ij}} = p_$	and the second s	gradien in de la servición de La servición de la servición d		Same and Section 1999.	Albania Karasa Milita	ranger (n. 1945) Kanada Sangara Kanada	
					ending the second second		
1							

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1', C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06, C08F 220/04-220/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2000年

日本国実用新案登録公報

1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DERWENT)

IJ C. 関連すると認められる文献

	引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
# Him	X	JP, 8-157531, A (日本合成化学工業株式会社),	1 — 4
There of	^	18.6月.1996(18.06.96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】, 【0005】~【0007】, 【001	. .
		2], [0015] ~ [0016], [0024], [0035] ~	
	-	【0036】(ファミリーなし)	
	X	JP,8-157606,A(日本合成化学工業株式会社),18. 6月. 1996(18. 06. 96),特許請求の範囲、	1-4
		段落番号【0002】,【0006】~【0007】,【001	,

区欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

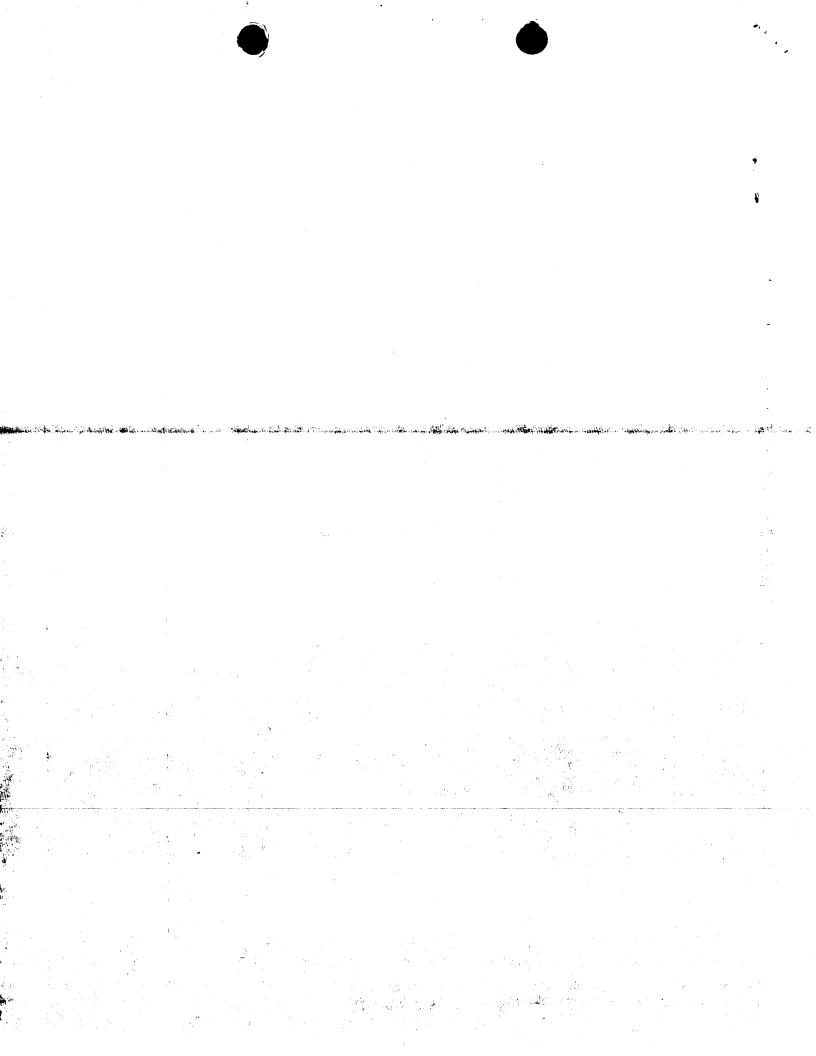
の日の後に公表された文献

- 「丁」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 12.09.00 01.09.00 国際調査機関の名称及びあて先 8930 特許庁審査官(権限のある職員) 日本国特許庁 (ISA/JP) 佐々木 秀次 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3493 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

					•
					á
					*7
					V
					·
					•
Telle Siries	agustani manistrasis selesti (Sila melekeratikan) esteta aliterapilah kasa este bahasa asa mililanda penandala	Manager Attended to the American Control of	ragina inga <mark>- Migla pal ayah da Salama dalka</mark> iya iyin <mark>ada</mark> la iyi. Salam	the state of the s	A State of S
					*
					•
	and the second s				
		the state of			i I
					1 1 41:
Ç.,	the state of the s				
1					
#1 }		er en skriver en skriv Kriver en skriver en s			
	가는 것이 되었다. 그는 사람들은 사람들은 사람들이 되었다. 기계 전기 기계				
3:					
1.5			And with		
4			t de la composition de la composition La composition de la composition della composition de la composition della compos		
No Con					
				÷ .	
k 1					
E T					
r i i		7. (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)			
	and the second	eren i de la companya de la company La companya de la co	And the second of the second o	and the second s	
	and the second of the second o				

0 (44.5)		0/03/44			
C (続き). 引用文献の	関連すると認められる文献 関連する				
カテゴリー*					
x	2], [0015] ~ [0016], [0021], [0033] ~ [0034] (ファミリーなし) EP, 349240, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD),	1 – 7			
	3. 1月. 1990(03. 01. 90), 特許請求の範囲、第4頁 49行〜第5頁32行,第6頁35行〜45行,第14頁Table 1 & US,4973632,A & US,5026800,A & US,5244735,A & JP,2-191604,A				
A	JP,9-157130, A (株式会社資生堂), 17.6月.19 97(17.06.97), 特許請求の範囲(ファミリーなし) -	1 – 7			
A	EP,870785,A(3V SIGMA S.p.A)14. 10月. 1998 (14. 10. 98),特許請求の範囲 & CA,2234471,A & JP,10-324717,A	1 – 7			

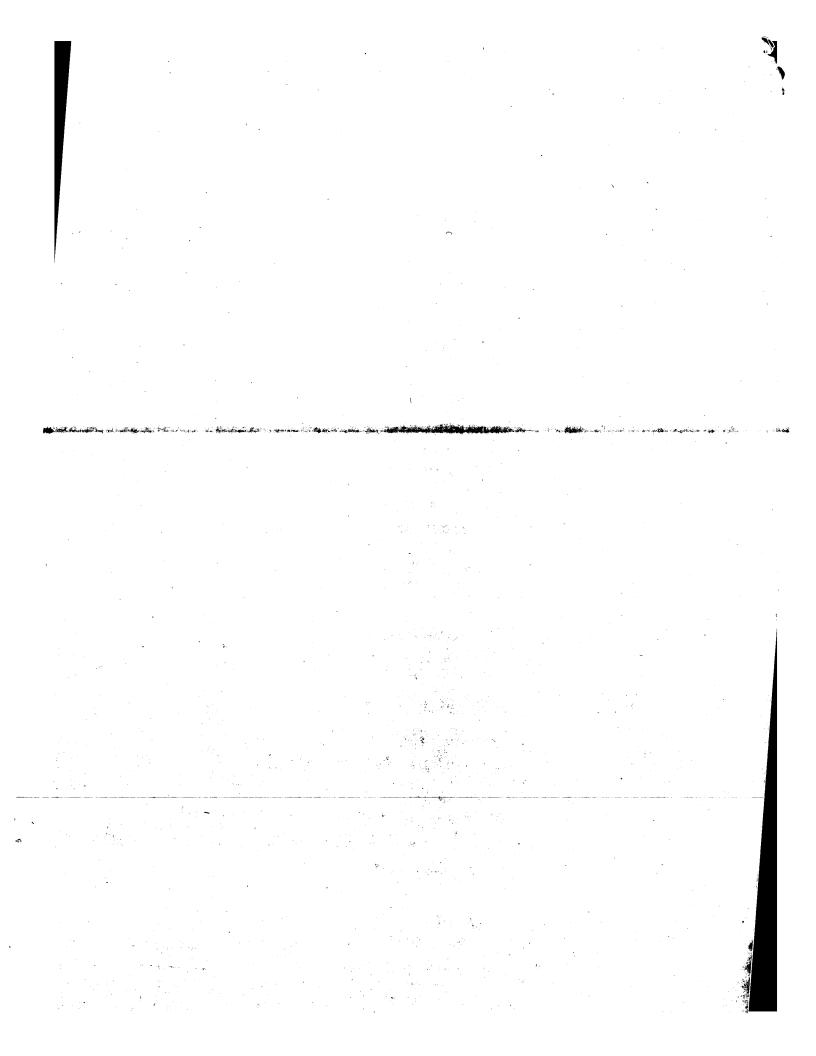


PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 00-031-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。					
国際出願番号 PCT/JP00/03744	国際出願日 (日.月.年) 08.06.0	優先日 (日.月.年) 15.06.99				
出願人(氏名又は名称) 住友精化株式会社						
国際調査機関が作成したこの国際調3 この写しは国際事務局にも送付される		「18条)の規定に従い出願人に送付する。				
この国際調査報告は、全部で 3	ページである。 					
この調査報告に引用された先行打	で 術文献の写しも添付されている。					
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除く この国際調査機関に提出さ	ほか、この国際出願がされたもの れた国際出願の翻訳文に基づき国					
b. この国際出願は、ヌクレオチ この国際出願に含まれる書		次の配列表に基づき国際調査を行った。				
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディスクによる	配列表				
□ 出願後に、この国際調査機	関に提出された書面による配列表					
	関に提出されたフレキシブルディ る配列表が出願時における国際出	スクによる配列表 願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述				
	た配列とフレキシブルディスクに	よる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述				
2. 請求の範囲の一部の調査が	『できない(第I欄参照)。					
3. 第明の単一性が欠如してい	、る(第Ⅱ欄参照)。					
4. 発明の名称は 🛛 出駅	負人が提出したものを承認する。	٧,				
□ 次	二示すように国際調査機関が作成し	た。				
-						
5. 要約は 🛛 出版	種人が提出したものを承認する。					
国国		行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこ とができる。				
6. 要約書とともに公表される図は、 第図とする。	頂人が示したとおりである。	☒ なし				
□ 出版	種人は図を示さなかった。					
本国	国は発明の特徴を一層よく表してい	\రె.				



国際調査報告



発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C17, C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1', C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06, C08F 220/04-220/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DERWENT).

C. 関連する	•	
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	 JP,8-157531,A(日本合成化学工業株式会社),	1 – 4
_ ^	18.6月.1996(18.06.96), 特許請求の範囲、	1 - 4
	18. 6月. 1996(18. 66. 96), 将計韻水の配因、 段落番号【0002】, 【0005】~【0007】, 【001	
	2],【0015]~【0006],【0024],【0035]~	
	$\begin{bmatrix} 2 \end{bmatrix}$, $[0013] \sim [0016]$, $[0024]$, $[0033] \sim [0016]$	
	[0036](7759-40)	,
X	 JP,8-157606,A(日本合成化学工業株式会社),18.	1-4
	6月. 1996(18. 06. 96), 特許請求の範囲、	
	段落番号【0002】,【0006】~【0007】,【001	
		l

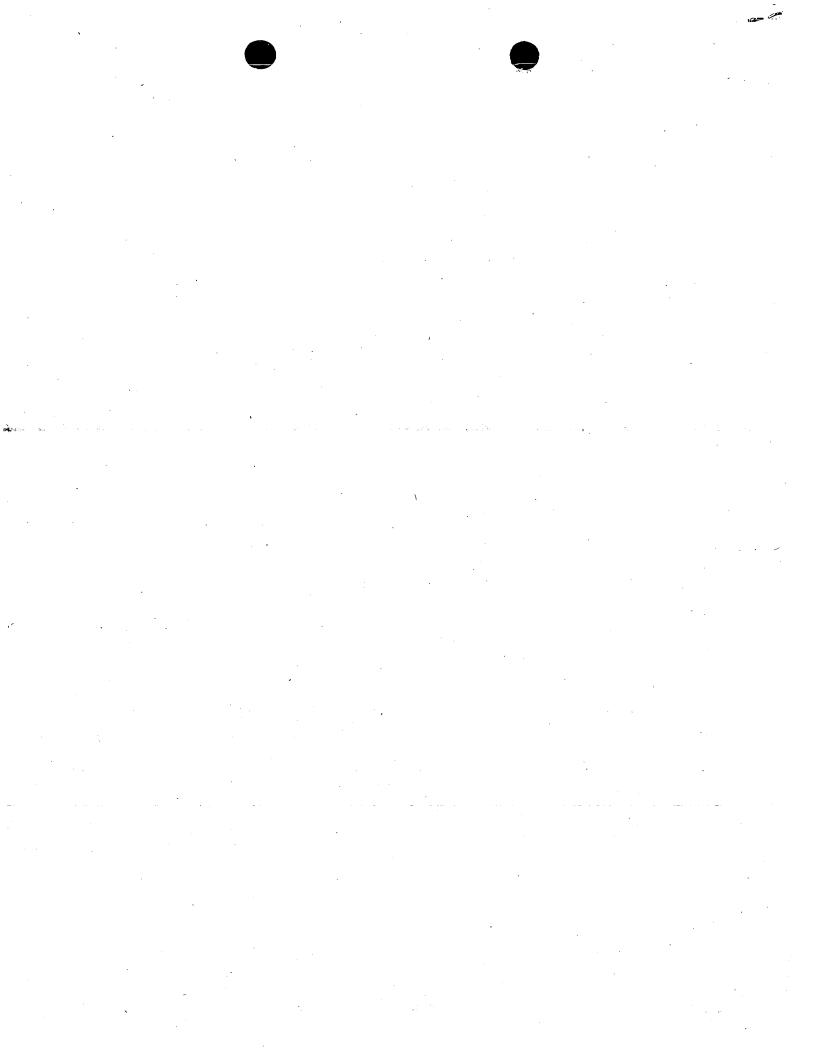
|X| C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

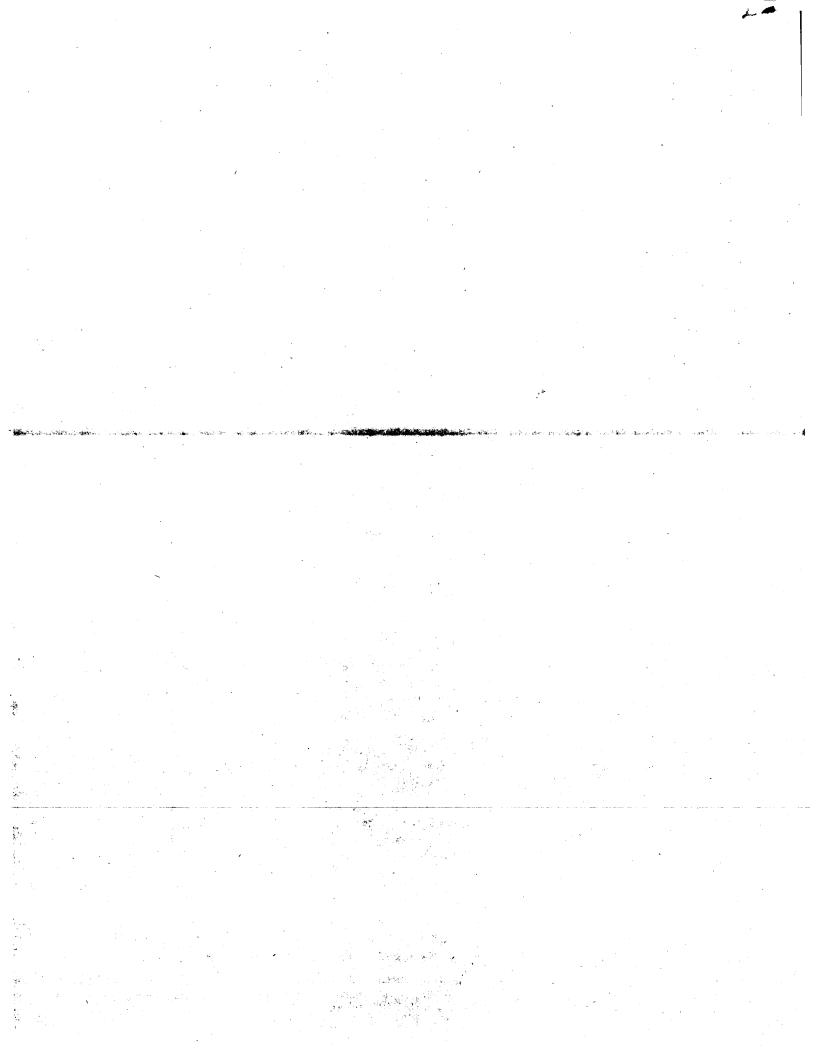
- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.09.00	国際調査報告の発送日 12.09.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官(権限のある職員) 佐々木 秀次 4 J 8 9 3 0
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3493



	国際調査報告	国際出願番号 РСТ/ЈРО	0/03744	
C (続き) . 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	2】,【0015】~【0016】,【0 【0034】(ファミリーなし) EP,349240, A (NIPPON SHOKUB 3.1月.1990(03.01.90) 49行~第5頁32行,第6頁35行~4 & US,4973632,A & US, US,5244735,A & JP,2-	AI KAGAKUKOGYO CO.LTD), ,特許請求の範囲、第4頁 15行,第14頁Table 1 5026800,A &	1 – 7	
A	JP,9-157130, A (株式会社資 97(17.06.97), 特許請求の範		1 – 7	
A	EP,870785,A(3V SIGMA S.p.A)(14.10.98),特許請求の範囲 & JP,10-324717,A	·	1 — 7	
			*	



1,000

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審查報告

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

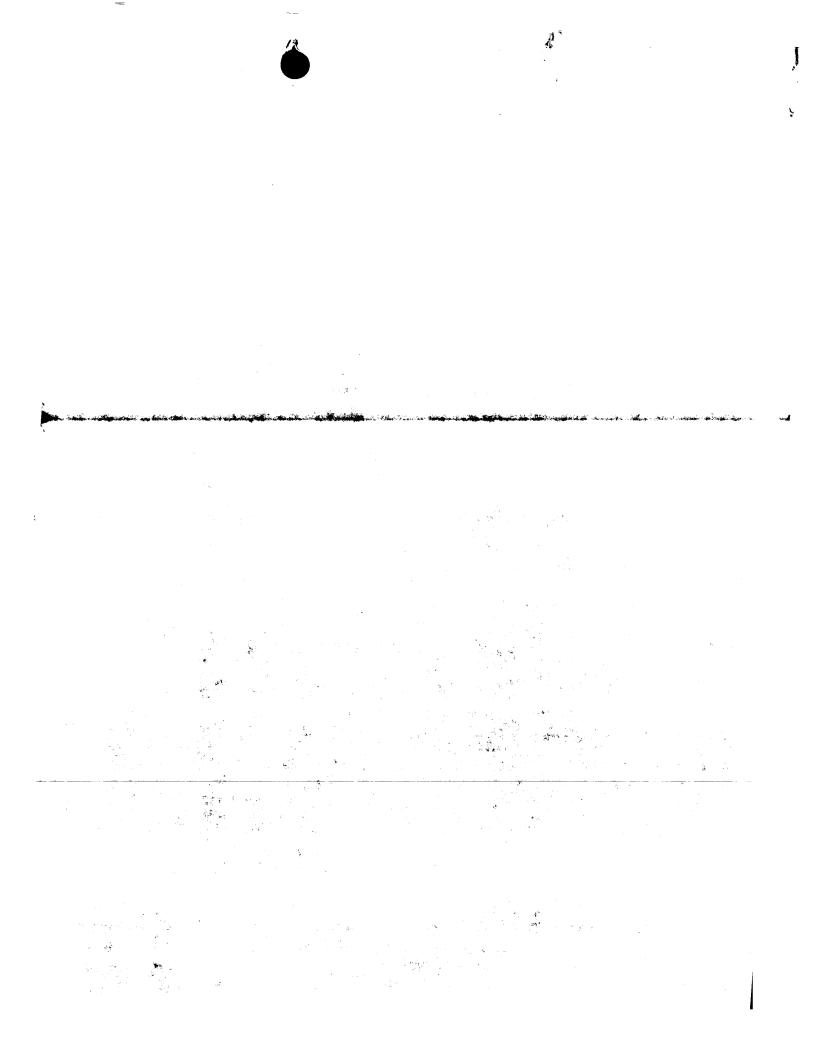


出願人又は代理人 の書類記号 00-031-PCT	今後の手続きについては、		告の送付通知(様式) 6)を参照すること。	· 1
国際出願番号 PCT/JP00/03744	国際出願日 (日.月.年) 08.06.		優先日 (日.月.年) 15.	06.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl', C081	. 33/02, C08K 5/103, C08F	20/04		
出願人(氏名又は名称) 住友精化株式会	注社			
1. 国際予備審査機関が作成したこのE 2. この国際予備審査報告は、この表紙				従い送付する。
この国際予備審査報告には、降 査機関に対してした訂正を含む (PCT規則70.16及びPCT この附属審類は、全部で	付属書類、つまり補正されて 」明細書、請求の範囲及び/ 実施細則第607号参照)	 、この報告の基	礎とされた及び/又に	はこの国際予備審
3. この国際予備審査報告は、次の内容				
I X 国際予備審査報告の基礎				
Ⅱ [] 優先権				
Ⅲ 厨規性、進歩性又は産業	上の利用可能性についての国]際予備審査報告	告の不作成	:
IV 発明の単一性の欠如				•
V 図 PCT35条(2)に規定 ⁻ の文献及び説明 VI □ ある種の引用文献	片る新規性、進歩性又は産業	上の利用可能性	についての見解、それ	れを裏付けるため
VI 国際出願の不備				
VII 国際出願に対する意見				
国際予備審査の請求書を受理した日 15.11.00	国際予	·備審査報告を作 · 29.	F成した日 03.01	- ·
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915		審査官(権限の 佐々木 秀次	かる職員)	4 J 8 9 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線

3494

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

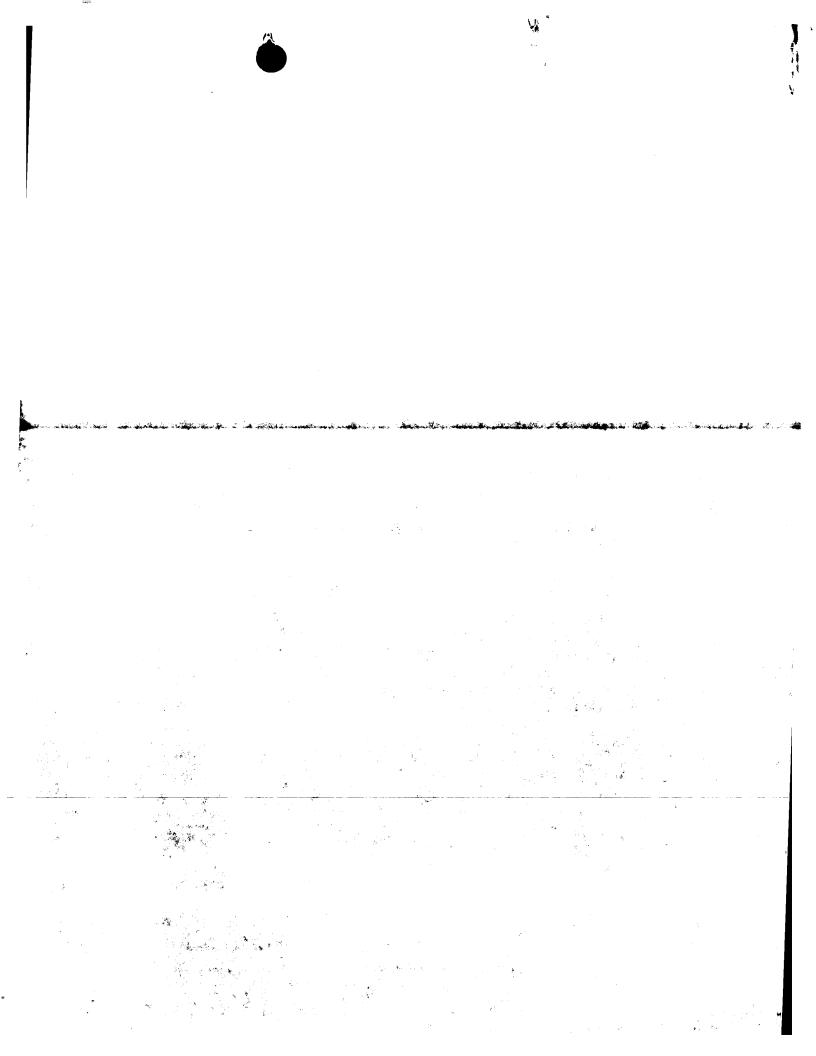




国際予備審查報告

国際出願番号 PCT/JP00/03744

Ι.	Ē	国際予備審査 報	设告の基礎		
1.	ŗ		に提出された差し		れた。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に おいて「出願時」とし、本報告書には添付しない。
	X	出願時の国際	崇出願書類		
		明細書 明細書 明細書	第 第 第	ページ、 ページ、 ページ、	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
		請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲	第	項、 項、 項、 項、 項、	出願時に提出されたもの PCT19条の規定に基づき補正されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
		図面 図面	第 第 第	ページ/図、 ページ/図、 ページ/図、	出願時に提出されたもの国際予備審査の請求書と共に提出されたもの一一付の書簡と共に提出されたもの
		明細書の配列	刊表の部分 第 刊表の部分 第 刊表の部分 第	ページ、 ページ、 ページ、	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求審と共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの
2.	-	上記の出願書類	質の言語は、下記に	こ示す場合を除くほか、こ	の国際出願の言語である。
	-	上記の書類は、	下記の言語である	5 語であ	ುತ್ತ.
	[PCT規 国際予備	則48.3(b)にいう[審査のために提出	されたPCT規則55.2ま	たは55.3にいう翻訳文の言語
3.	`				*おり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。 -
		=	出願に含まれる書 出願と共に提出さ	面による配列表 れたフレキシブルディス	クによる配列表
	ĺ			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	提出された書面による配列表
	1] 出願後に	、この国際予備審	査(または調査)機関に	提出されたフレキシブルディスクによる配列表
			提出した書面によ があった	る配列表が出願時におけ	る国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述
	ļ	書面によ		た配列とフレキシブルデ	ィスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述
4.	[‡]	甫正により、↑ 明細書	下記の書類が削除る 第	された。 ページ	
	H	請求の範囲			•
		図面	図面の第	~	-ジ/図
5.		れるので、そ	その補正がされなれ		Eが出願時における開示の範囲を越えてされたものと認めらた。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上限告に添付する。)
!					





国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03744

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可 文献及び説明	「能性についての法第12条 	(РСТЗ5条(2))	に定める見解、	それを裏付ける
1. 見解	•		•	
新規性(N)	請求の範囲 請求の範囲	1-7	·	有 無
進歩性(IS)	請求の範囲 請求の範囲	5 - 7 1 - 4		有 無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲 :請求の範囲	1 – 7		

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

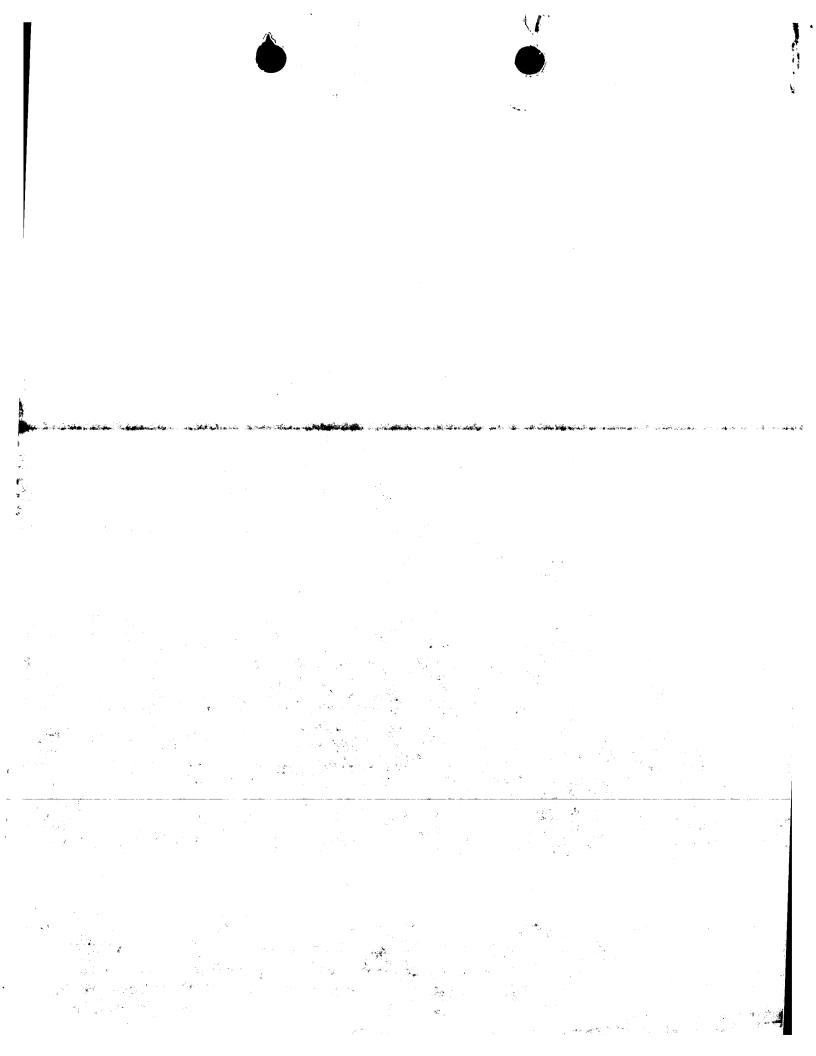
文献1: JP,8-157531,A 文献2: JP,8-157606,A 文献3: EP,349240, A

請求の範囲1~4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1、2及び3から進歩性を有さない。

文献1には、 [含水率が3・50重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂(当該請求の範囲1~4に記載された発明における成分(A)に相当)をショ糖脂肪酸エステルおよび/又はソルビタン脂肪酸エステル0.001~10重量部(ただし、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して)を含む有機溶剤中に分散させ、更にカルボキシレートと反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤で架橋処理された高吸水性樹脂であること、当該高吸水性樹脂が吸収時に「ママコ」を生成せずに増粘剤等の用途に使用できること」が開示されており、文献1は、架橋剤で処理することを必須としている点で当該請求の範囲1~4に記載された発明と発明の構成が相違する。

プレかし、当該吸水性樹脂の技術分野において、架橋剤を存在させるか否かは吸水性能を考慮して適宜判断されるもの(例えば、自己架橋性の反応基を有する吸水性樹脂を採用することにより架橋剤を用いない場合が想定される)である点、ママコ防止のためにショ糖脂肪酸エステルおよび/又はソルビタン脂肪酸エステルを添加している点を考慮する当該構成を採用することは当業者であれば容易に想到し得たものである。

文献2及び文献3(本文献にはポリグリセリン脂肪酸エステルの添加も記載されている)についても、上記文献1と同様に当業者であれば容易に想到し得たものである。



Translation



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 00-031-PCT	FOR FURTHER ACTION		ionofTransmittalofInternational Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No.	International filing date (day/n		Priority date (day/month/year)
PCT/JP00/03744	08 June 2000 (08.0	6.00)	15 June 1999 (15.06.99)
International Patent Classification (IPC) or n C08L 33/02, C08K 5/103, C08F		/	
Applicant	ITOMO SEIKA CHEMIC	ALS CO., I	LTD.
This international preliminary examinates and is transmitted to the applicant action.	ination report has been prepared ecording to Article 36.	by this Interna	ational Preliminary Examining Authority
2. This REPORT consists of a total of	sheets, including	g this cover sh	neet.
been amended and are the bas	nied by ANNEXES, i.e., sheets sis for this report and/or sheets of the Administrative Instructions	ontaining rect	otion, claims and/or drawings which have ifications made before this Authority (see T).
These annexes consist of a tot	tal of sheets.		
3. This report contains indications relat	ing to the following items:		
Basis of the report			
II Priority			
III Non-establishment o	f opinion with regard to novelty.	inventive step	o and industrial applicability
IV Lack of unity of inve	ention		
V Reasoned statement citations and explana	under Article 35(2) with regard tations supporting such statement	o novelty, inv	entive step or industrial applicability;
VI Certain documents ci	ited		
VII Certain defects in the	e international application		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
VIII Certain observations	on the international application		
			•
Date of submission of the demand	Date of	completion of	this report
15 November 2000 (15.1		-	arch 2001 (29.03.2001)
.55			
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authoriz	zed officer	
Facsimile No.	Telepho	ne No.	

•

national application No.

PCT/JP00/03744

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I	Bas	is of the r	eport
1	. Wi	th regard t	o the elements of the international application:*
	\boxtimes] the inte	ernational application as originally filed
		the des	scription:
		pages	, as originally filed
İ		pages	, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of
ĺ		the clai	
l	_	pages	
		pages	, as amended (together with any statement under Article 19
		pages	, filed with the demand
l		pages	, filed with the letter of
		the drav	
	L_	pages	•
		pages	, as originally filed
		pages	, filed with the demand
			, filed with the letter of
	لــا	the seque	ence listing part of the description:
		pages	, as originally filed
		pages	, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of
2.	the	internation se element	o the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which nal application was filed, unless otherwise indicated under this item. ts were available or furnished to this Authority in the following language which is: guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
		1	guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
		1	guage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/
3.	Wit	h regard iminary ex	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international samination was carried out on the basis of the sequence listing:
	\vdash	1	ed in the international application in written form.
	\vdash	filed to	gether with the international application in computer readable form.
		furnish	ed subsequently to this Authority in written form.
		furnish	ed subsequently to this Authority in computer readable form.
		The sta	atement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the tional application as filed has been furnished.
	Ш	The sta	tement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has rnished.
4.		The am	endments have resulted in the cancellation of:
•	Ш		
		Ħ:	the description, pages
			the claims, Nos
		ر ر	the drawings, sheets/fig
5.		This reposed to	ort has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**
	in th	acement si nis report 70.17).	heets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16
		•	nt sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

I					
					₹ •
	•				
				·	
	Carrier of Commission of the sequent of the contract sequential and the sequence of the contract of the contra	and the second s	Anna an	व्यक्तिक १९ कृतावर्गकी नामक क्तिकार ्गकार्थकी	e i karang
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
あり 新 1				; ;	
The state of the s					

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Statement			
Novelty (N)	Claims	1-7	YES
4	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	5-7	YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

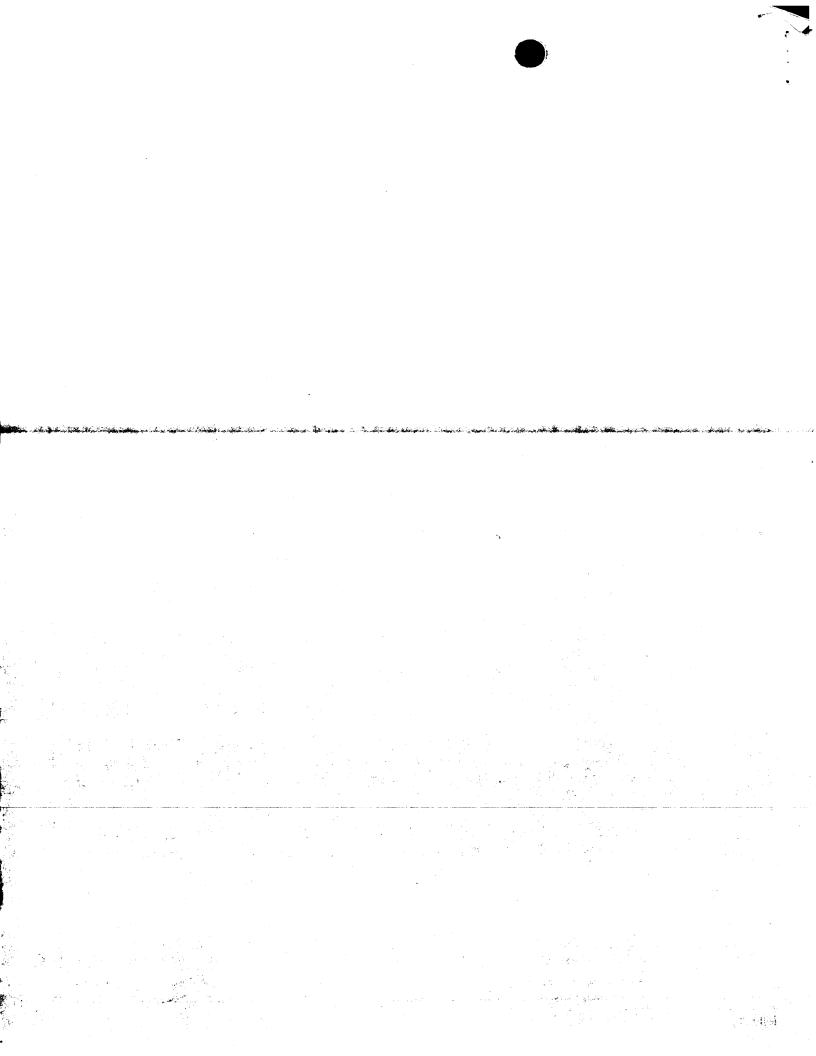
Document 1: JP, 8-157531, A Document 2: JP, 8-157606, A Document 3: EP, 349240, A

Based on the descriptions in documents 1-3 cited in the international search report, the inventions set forth in Claims 1-4 do not appear to involve an inventive step.

Document 1 discloses "A highly water-absorbing resin having carboxylate groups and a water content of 3-50wt.% [equivalent to ingredient (A) in the inventions set forth in Claims 1-4] dispersed in an organic solvent containing 0.001-10 parts by weight sucrose/fatty acid ester and/or a sorbitan/fatty acid ester (with respect to 100 parts by weight dry highly water-absorbing resin), and it states that the highly water-absorbing resin is crosslinked with a cross-linking agent having at least two functional groups reactive with the carboxylate groups and the highly water-absorbing resin can be used as a thickening agent and the like because it does not form 'agglomerates' during water absorption." The description in document 1 differs from the inventions set forth in Claims 1-4 with respect to the fact that it must be treated with a crosslinking agent.

However, this examination finds that in the technical field of highly water-absorbing resins, persons skilled in the art can easily conceive of adopting this constitution while taking into account the fact that the presence or absence of a crosslinking agent is a decision to be made as needed in consideration of the water-absorbing capability (for example, a situation can be conceived of in which a crosslinking agent is not used because a water-absorbing resin having reactive groups for self-cross-linking is utilized) and the fact that a sucrose/fatty acid ester and/or a sorbitan/fatty acid ester is added to prevent conglomerates.

Just as in the case of document 1, persons skilled in the art can easily conceive of a constitution is described in documents 2 and 3 (which describes the addition of a polyglycol fatty acid ester).



(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2000 年12 月21 日 (21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 00/77093 A1

(51) 国際特許分類7: C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/03744

(22) 国際出願日:

2000年6月8日(08.06.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/168176 1999年6月15日(15.06.1999) J

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精 化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤掛正人 (FU-JIKAKE, Masato) [JP/JP]. 浜本茂生 (HAMAMOTO, Shigeki) [JP/JP]. 川北知紀 (KAWAKITA, Tomoki) [JP/JP]. 吉仲正豊 (YOSHINAKA, Masatoyo) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地住友精化株式会社機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori); 〒 540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 *(*広域*)*: ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: カルボキシル基含有重合体組成物

(57) Abstract: A carboxylated polymer composition which comprises (A) 100 parts by weight of a carboxylated polymer obtained by copolymerizing (a) an α , β -unsaturated carboxylic acid with (b) a compound having at least two ethylenically unsaturated groups and (B) 0.01 to 20 parts by weight of at least one of (c) a polyhydric alcohol/fatty acid ester and (d) an alkylene oxide adduct of a polyhydric alcohol/fatty acid ester. The composition has excellent solubility in water and is highly effective in thickening aqueous solutions. It is hence suitable for use as a thickener for various aqueous solutions.

(57) 要約:

α, β-不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A)100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステル(r)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種の化合物(B)0.01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。該カルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れたものであるので、種々の水溶液の増粘剤として好適に使用されうる。



O 00/77093 A1

 $V_{k+1} = \left(\begin{array}{c} V_{k+1} \\ V_{k+1} \\ \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} V_{k+1} \\ V_{k+1} \\ \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} V_{k+1} \\ V_{k+1} \\ \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} V_{k+1} \\ V_{k+1} \\ \end{array} \right)$ 55 F $\tau_{\rm c} = \tau$

明細書

カルボキシル基含有重合体組成物

技術分野

WO 00/77093

本発明は、カルボキシル基含有重合体組成物に関する。さらに詳しくは、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れ、各種水溶液の増粘剤として好適に使用し うるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

背景技術

架橋型カルボキシル基含有重合体は、従来から各種水溶液の増粘剤として使用されている。これらの架橋型カルボキシル基含有重合体としては、例えば、アクリル酸などの α , β -不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体(米国特許第2923692号明細書)、 α , β -不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体(米国特許第2958679号明細書)、 α , β -不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体(米国特許第3426004号明細書)、 α , β -不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレートなどとの共重合体(特開昭58-84819号公報)などが知られている。

これらの架橋型カルボキシル基含有重合体は、水に溶解させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、増粘剤、乳化物や懸濁物などの懸濁安定 化剤などの用途に用いられている。

しかしながら、前記架橋型カルボキシル基含有重合体をこれらの用途に使用するためには、その均一な水溶液を調製する必要があるが、該架橋型カルボキシル基含有重合体を水に溶解させた際に塊状物(ママコ)が生成しやすく、いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなるので、均一な溶液を得ることが困難となるという欠点が

ある。従って、前記架橋型カルボキシル基含有重合体を用いる場合には、ママコの生成を防ぐために、高速攪拌下で徐々に架橋型カルボキシル基含有重合体を水中に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とするという欠点がある。

また、前記中和粘稠液の粘度が高いほど、増粘剤としての用途が広くなり、またその使用量の低減を図ることができるので、近年、高粘度を与える増粘剤用ポリマーの開発が待ち望まれている。

発明の開示

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、水への溶解性に優れ、 その水溶液をアルカリで中和した後に得られる中和粘調液の増粘性に優れたカル ボキシル基含有重合体組成物を提供することを目的とする。

本発明は、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A) 100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも 1 種の化合物(B) 0.01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

カルボキシル基含有重合体(A)は、α,β-不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させることによって得られる。

α,β-不飽和カルボン酸(a)としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの炭素数3~5のオレフィン系不飽和カルボン酸などを挙げることができ、これらは

単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、安価で入手が容易であり、それ自身が水溶性に優れ、また後述するように本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和することによって得られる中和粘稠液が高い透明性を有するようになることから、アクリル酸が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中における α , β -不飽和カルボン酸(a)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、90 重量%以上、好ましくは97 重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、99. 99 重量%以下、好ましくは99. 95 重量%以下であることが望ましい。好ましい α , β -不飽和カルボン酸(a)の量は、90~99. 99 重量%であり、より好ましくは97~99. 95 重量%である。

エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としては、後述の不活性溶媒に溶解しうるものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトールなどのポリオールの2置換以上のアクリル酸エステル類;前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類;前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類;前記ポリオールの2置換以上のアリルエーテル類;フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5ーヘキサジエン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、少量で高い増粘性を付与し、乳化物、懸濁物などに高い懸濁安定性を付与することから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースの少なくとも1種が好ましい。

カルボキシル基含有重合体(A)中におけるエチレン性不飽和基を少なくとも

2個有する化合物(b)の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)の量は、0.01~10重量%であり、より好ましくは0.05~3重量%である。

なお、 α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)とを共重合させる際には、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる目的で、カルボキシル基含有重合体(A)のモノマー成分として、前記 α , β -不飽和カルボン酸(a)以外の α , β -不飽和化合物を配合することができる。

前記 α , β -不飽和化合物の種類には特に限定がない。その具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルアクリレート、デシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウロイルアクリレート、ステアリルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が $1\sim3$ 0のアルキルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレートなどのアクリル酸エステル類;これらに相当するメタクリル酸エステル類;ビニルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類;アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミドが、N-エチルアクリルアミドが、N-エチルアクリルアミドが、N-エチルアクリルアミドが、N-エチルアクリルアミドができ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記 α , β -不飽和化合物の量は、 α , β -不飽和カルボン酸(a) とエチレ

ン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)の合計量 1 0 0 重量部に対して、該 α , β - 不飽和化合物を添加することにより、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる観点から、0. 1 重量部以上、好ましくは 1 重量部以上とすることが望ましく、また増粘性が著しく低下することを回避する観点から、2 0 重量部以下、好ましくは 1 0 重量部以下であることが望ましい。好ましい α , β - 不飽和化合物の量は、0. 1 \sim 2 0 重量部であり、より好ましくは 1 \sim 1 0 重量部である。

化合物(B)は、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種であり、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、多価アルコール脂肪酸エステル(c)における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の代表例としては、グリセリンまたはポリグリセリンと、炭素数10~30の脂肪酸とのエステルが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルが好ましい。

ステアリン酸エステルの具体例としては、ステアリン酸グリセリル、ジステア

リン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、ステアリン酸ジグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペンタステアリン酸テトラグリセリル、ステアリン酸ヘキサグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ステアリン酸デカグリセリル、ステアリン酸デカグリセリル、ジステアリン酸デカグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ペンタステアリン酸デカグリセリル、ヘプタステアリン酸デカグリセリル、デカステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

イソステアリン酸エステルの具体例としては、イソステアリン酸グリセリル、イソステアリン酸ジグリセリル、イソステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、ペンタイソステアリン酸デカグリセリル、ペンタイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

オレイン酸のエステルの具体例としては、オレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、オレイン酸ジグリセリル、ジオレイン酸ジグリセリル、オレイン酸テトラグリセリル、ペンタオレイン酸テトラグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ペンタオレイン酸ヘキサグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、ジオレイン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸デカグリセリル、ヘプタオレイン酸デカグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、デカオレイン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸

デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、オレイン酸ジグリセリルおよびトリオレイン酸グリセリルが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)は、前記多価アルコール脂肪酸エステル(c)のアルキレンオキサイド付加物である。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)に おける好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレ イン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以 上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコール脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸のエステル、ヒマシ油、ヒマシ油誘導体等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)におけるオキシアルキレン鎖の好適な例としては、式(I):

$$-(CH_2 - CHR^1 - O)_n - (I)$$

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、n は $1 \sim 100$ の整数を示す)

で表わされるオキシアルキレン鎖が挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の代表例と

しては、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

前記ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステルの具体例としては、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ペンタオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、イソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビットなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体の具体例としては、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルの具体例としては、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、シイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、シイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の中では、 少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、か つ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を 維持したまま増粘効果を付与することができることから、ポリオキシエチレン硬

化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油および テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステル(c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種である化合物(B)の量は、カルボキシル基含有重合体(A)100重量部に対して、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の水への溶解性を向上させる観点から、0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上であり、また本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の増粘効果を十分に発現させる観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。該化合物(B)の量は、0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の製法には、特に限定がない。本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、以下の方法によって調製することができる。

- (1) α , β 不飽和カルボン酸(a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2個有する化合物(b) を重合させる際に、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル(c) および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド 付加物(d) を重合初期から共存させて重合する方法
- (2) α , β 不飽和カルボン酸(a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2個有する化合物(b) を混合した後、得られた混合物に多価アルコール脂肪酸 エステル(c) および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d) を連続的に添加しながら、 α , β 不飽和カルボン酸(a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b) とを重合させる方法
- (3) α , β 不飽和カルボン酸 (a) およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2個有する化合物 (b) を先に重合させ、その重合が終了した後、得られたスラリーに多価アルコール脂肪酸エステル (c) および/または多価アルコール脂肪

酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を添加する方法

(4) α , β - 不飽和カルボン酸(a)、ならびに多価アルコール脂肪酸エステル(c) および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d) を混合した後、得られた混合物にエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b) を連続的に添加しながら重合させる方法

より具体的には、例えば、前記方法(1)において、攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた反応容器に、それぞれ予め所望量で秤量された、 α , β -不飽和カルボン酸(a)、エチレン性不飽和基を少なくとも2個以上有する化合物(b)、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および/または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)、ラジカル重合開始剤、ならびに不活性溶媒を仕込む。

反応容器内の内容物を攪拌し、均一な組成となるように混合した後、反応容器の上部空間に含まれている酸素ガスおよび内容物中に溶解している溶存酸素を除去するために、内容物中に窒素ガスを吹き込む。重合反応は、温浴などで $20\sim120$ ℃、好ましくは $30\sim90$ ℃に加熱することによって行なうことができる。重合反応は、通常 $2\sim10$ 時間で終了する。

重合反応終了後、減圧または常圧下、加熱することにより、反応溶液から不活性溶媒を留去することにより、カルボキシル基含有重合体組成物を白色微粉末として得ることができる。

 α , β -不飽和カルボン酸(a)、エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物(b)、多価アルコール脂肪酸エステル(c)、多価アルコール脂肪酸エステルでルキレンオキサイド付加物(d)、ラジカル重合開始剤および不活性溶媒の仕込み全量における α , β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物の合計仕込量は、容積効率を高め、生産性を向上させる観点から、1 重量%以上、好ましくは 5 重量%以上であることが望ましく、また重合反応の進行に伴って重合体の析出が著しくなり、スラリーの粘度が高

くなるのを回避し、反応を円滑に進行させる観点から、30重量%以下、好ましくは25重量%以下であることが望ましい。好ましい合計仕込量は、1~30重量%であり、より好ましくは5~25重量%である。

不活性溶媒としては、 α , β -不飽和カルボン酸(a)およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)は溶解するが、得られるカルボキシル基含有重合体組成物は溶解しない溶媒であればよく、特に限定がない。該不活性溶媒の代表例としては、エチレンジクロライド、ノルマルペンタン、ノルマルペキサン、イソヘキサン、ノルマルへプタン、ノルマルオクタン、イソオクタンなどのハロゲン置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 8$ の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数 $5 \sim 7$ の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどのハロゲン置換されていてもよい芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどの酢酸アルキルエステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系化合物などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの不活性溶媒の中では、品質が安定しており、入手が容易である観点から、エチレンジクロライド、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルへプタンおよび酢酸エチルが好ましい。

ラジカル重合開始剤の種類には特に限定がない。その具体例としては、α,α'ーアゾイソプチロニトニル、2,2'ーアゾビス-2,4ージメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'ーアゾビスイソプチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキサイド、第3級プチルハイドロパーオキシドなどを挙げることができる。

ラジカル重合開始剤の量は、その種類や反応温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、 α , β - 不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物の合計量に対して、重合反応速度を増大させる観点から、0. 1 重量%以上、好ましくは 0. 3 重量%以上とするこ

とが望ましく、また重合反応の際の除熱を容易に行なうことができるようにするために、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいラジカル重合開始剤の量は、0.1~10重量%であり、より好ましくは0.3~3重量%である。

なお、反応の際に酸素が存在していると、反応に悪影響を及ぼすため、あらか じめ反応系から酸素を除去しておくことが好ましい。したがって、反応時の雰囲 気は、酸素による影響を回避する観点から、例えば、窒素ガス、アルゴンガスな どの不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

かくして本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が得られるが、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、水に溶解した後、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどの塩基でその水溶液のpHが4~11となるように調整することにより、中和粘稠液を得ることができる。この中和粘稠液は、従来の架橋型カルボキシル基含有重合体を用いて中和粘稠液を調製した場合と対比して、増粘性に優れたものである。

さらに、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水に溶解させても、従来の架橋型カルボキシル基重合体と対比して、ママコが発生しにくく、水に対する溶解性に優れ、しかも中和する前の水溶液の粘度が非常に小さいので、高濃度で水中に溶解させることができる。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、このように優れた溶解性を発現する作用などは現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)のエーテル結合もしくは水酸基または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のエチレンオキサイド基と、カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基とが会合体を形成し、隣接する疎水性基(炭化水素化合物)がカルボキシル基含有重合体を部分的に疎水化するため、カルボキシル基含有重合体の初期の水和を抑制し、その結果、ママコが生成しにくいなどの優れた溶解性を実現するものと推測される。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、高い増粘効果を発現する作用などについても現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)が水素結合、イオン結合などでカルボキシル基含有重合体を適度に三次元化することに基づいて、カルボキシル基含有重合体を単独で使用した場合と対比して、より高い増粘効果を発現することに起因するものと推測される。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実 施例のみに限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500mL容の4つ口フラスコ内に、α, β-不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸60g、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としてペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0. 42g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)としてポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)3.0g、アゾビスイソプチロニトリル0.009gおよびエチレンジクロライド375gを仕込み、攪拌し、混合した後、フラスコ内の上部空間に存在している酸素ガス、ならびに得られた溶液中に溶解している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを100m1/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、70~75℃に加熱して3時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110℃に加熱し、エチレンジクロライドを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。 得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を以下の方法によって測定した。その結果を表 1 に示す。

(1)無攪拌溶解時間

容量500mlのビーカーにイオン交換水298.5gを入れ、攪拌せずにカルボキシル基含有重合体組成物1.5gを一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでに要する時間を測定する。

(2) 攪拌溶解時間

容量500m1のビーカーにイオン交換水298.5gを入れ、4枚羽根パドル(翼径50mm)を備えた攪拌機を用い、300rpmの回転速度で撹拌し、カルボキシル基含有重合体組成物1.5gを一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでの時間を測定する。

(3)溶液粘度

前記(2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した0.5重量%溶液の粘度をB型回転粘度計により25℃、20rpmで測定する。

(4)中和粘稠液粘度

前記(2) 攪拌溶解時間を測定する際に生成した0.5 重量%溶液を水酸化ナトリウムでpH7に中和し、中和粘稠液を得た。

この中和粘稠液の粘度をB型回転粘度計により25℃、20rpmで測定する

実施例2~3

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の量を0.6g(実施例2) または6.0g(実施例3)に変更した以外は、実施例1と同様にして白色微粉 末のカルボキシル基含有重合体組成物60g(実施例2)または67g(実施例

3)を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 1に示す。

実施例 4

攪拌機、滴下ロート、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500m 1容の4つロフラスコに、α,β-不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸40g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)としてポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)3.0g、アゾビスイソプチロニトリル0.14gおよびノルマルヘキサン223gを仕込み、均一に攪拌し、混合した後、フラスコの上部空間および得られた溶液中に溶解している酸素を除去するため、溶液中に窒素ガスを100m1/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、55~60℃に加熱し、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としてポリアリルサッカロース0.45gおよびノルマルヘキサン10gからなる混合溶液を約2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、1時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110°Cに加熱し、ノルマルヘキサンを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 1に示す。

実施例5

実施例4において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂

肪酸エステル(c)としてオレイン酸ジグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGMO-90)2.0gを用いた以外は、実施例4と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 1に示す。

比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体60gを得た。このカルボキシル基含有重合体の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

比較例2~3

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の添加量を0.005g(比較例2)または15g(比較例3)に変更した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60g(比較例2)または77g(比較例3)を得た。このカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

表 1

実施例番号	溶解	寺間	溶解液の粘度	中和粘調液の粘
美 施例备与	無攪拌(分)	攪拌 (分)	(mPa·s	度 (m P a・s)
実施例 1	2 0	3	2	59000
実施例 2	7 0	1 0	8	49000
実施例3	1 5	2	0.8	45000
実施例 4	3 5	5	5	3 8 5 0 0
実施例 5	2 0	3	2	3 6 5 0 0
比較例1	1 0 0 0	1 5 0	6 8 0	3 8 0 0 0
比較例 2	960	1 4 5	6 8 0	3 8 0 0 0
比較例3	1 5	2	0.1	26000

表1に示された結果から、実施例1~5の方法によれば、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル(c)または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)が使用されているので、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例6

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:HCO-10、エチレンオキシド10モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例7

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日本油脂(株)製、商品名:ユニオックスH C-40MIS、エチレンオキシド10モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例8

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット(日光ケミカル(株)製、商品名:GO-4、エチレンオキシド6モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例9

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット(日光ケミカル(株)製、商品名:GS-6、エチレンオキシド6モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様に

して白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6 1 gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例10

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:TMGO-15、エチレンオキシド15モル付加物)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例11

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(商品名:RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物、日本エマルジョン(株)製)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物61gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例12

実施例1においてポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン

酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日本エマルジョン(株)製、商品名:RW IS-360、エチレンオキシド60モル付加物)1.5gおよびポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)1.5gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例13

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(日本エマルジョン(株)製、商品名:RWIS-360、エチレンオキシド60モル付加物)1.5 gおよび多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてペンタオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Decaglyn-5-0)1.5 gの混合物を添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物62 gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

実施例14

実施例1において、 α , β -不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸57. 6g、 α , β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレート2. 4gを使用した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物63gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

比較例 4

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにステアリルアルコール(試薬) 3.0 gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 2に示す。

表 2

安地刚平只	溶解	寺間	溶解液の粘度	中和粘調液の粘
実施例番号	無攪拌(分)	攪拌 (分)	(mPa·s	度 (m P a・s)
実施例 6	5 0	7	1 0	5 3 0 0 0
実施例7	4 0	6	1 2	5 1 0 0 0
実施例8	3 0	4	1 0	55000
実施例 9	8 0	1 2	3 0	58000
実施例10	5 0	7	1 2	56000
実施例11	7	3	2	58000
実施例12	1 8	3	6	5 1 0 0 0
実施例13	1 4	2	4	5 2 5 0 0
実施例14	3 0	1 4	3 0	48500
比較例 4	1 0 0 0	150	600	40000

表2に示された結果から、実施例6~12によれば、従来使用されている多価アルコール(ステアリルアルコール)が用いられた比較例4と対比して、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)として、実施例1で用いられたポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキエチレン硬化ヒマシ油、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレンとマシ油を用いた場合であっても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例13によれば、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)を併用しても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例 14 によれば、 α , β - 不飽和化合物としてラウロイルメタクリレートを併用しても、実施例 1 と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例15

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール 脂肪酸エステル(c)としてデカオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株

)製、商品名:Decaglyn-10-0)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例16

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール 脂肪酸エステル(c)としてペンタオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Decaglyn-5-0)3.0gを添加した以外は、実施 例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例17

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸デカグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Decaglyn-1-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例18

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸ヘキサグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Hexaglyn-1-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

実施例19

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸ジグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGMO-90、)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度、中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に 示す。

実施例20

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてトリオレイン酸グリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGO-80)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

比較例5

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにグリセリン3.0 gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物59gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

比較例6

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサグリセリン 3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基 含有重合体組成物59gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、 溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

表 3

実施例番号	溶解胃	寺間	溶解液の粘度	中和粘調液の粘 度 (m P a・s
美观 例留与	無攪拌(分)	攪拌(分)	(mPa·s	度 (III ravs
実施例 1 5	2 0	3	2	66000
実施例 1 6	2 0	3	2	58000
実施例 1 7	4 0	6	1 0	58000
実施例 1 8	3 5	5	2 0	57000
実施例 1 9	3 5	5	1 5 0	58000
実施例20	3 5	5	1 0	50000
比較例 5	935	1 3 0	9 4 0	4 2 0 0 0
比較例 6	900	1 2 0	8 4 0	40000

表3に示された結果から、実施例1で使用された多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の代わりに、種々の多価アルコール脂肪酸エステル(c)を用いても、無攪拌状態および攪拌状態のいずれであっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性に優れているため、特殊な溶解装置を使用しなくても溶解時間を大幅に短縮することができるという優れた効果を奏するものである。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解させて得られた水溶液を適当な塩基で中和すると、非常に高い粘度を有する中和粘調液が得られる

したがって、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、各種水溶液の増粘 剤として好適に使用しうるものである。

請求の範囲

- 1. α , β 不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A)100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種の化合物(B)0.01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。
- 2. α , β 不飽和カルボン酸(a)が、アクリル酸である請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 3. エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)が、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 4. 多価アルコール脂肪酸エステル(c)における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項1記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 5. 多価アルコール脂肪酸エステル(c)が、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルである請求項4記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
- 6. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項1記載のカルボキシル基

含有重合体組成物。

7. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) が、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項6記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03744

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER	G22F 20/04		
Int.	CO8L 33/02, CO8K 5/103,	, C08F 20/04		
	o International Patent Classification (IPC) or to both na	itional classification and IPC		
	ocumentation searched (classification system followed	by classification symbols)		
Int.	C1 ⁷ C08L 33/02, C08L 35/00,	, C08K 5/103, C08F 20/04	-20/06,	
	C08F 220/04-220/06			
2:	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
	tion searched other than minimum documentation to the tuyo Shinan Koho 1926-1996			
	i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000			
Electronic d	Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			
	L(DERWENT)		·	
C. DOCUI	C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Х	JP, 8-157531, A (The Nippon Synt	hetic Chemical Industry	1-4	
	Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96),			
	Claims; Par. Nos. [0002], [0005] t	0 [0007], [0012], [0015]		
	to [0016], [0024], [0035] to [0			
x	JP, 8-157606, A (The Nippon Synt	hotic Chemical Industry	1-4	
^	Co., Ltd.),	Hetic Chemical Industry	T-4	
	18 June, 1996 (18.06.96),	_		
	Claims; Par. Nos. [0002], [0006], [0005] - [0016], [0021], [0033] - [0006]			
	[0015]~[0016],[0021],[0033]~[00	134] (Family: Hone)		
х	EP, 349240, A (NIPPON SHOKUBAI	KAGAKUKOGYO CO.LTD),	1-7	
	03 January, 1990 (03.01.90), Claims; page 4, line 49 to page 5	line 32: page 6. lines		
	35 to 45; page 14, Table 1			
	& US. 4973632, A & US. 50268	800, A		
	& US, 5244735, A & JP, 2-19:	1604, A		
A	JP, 9-157130, A (Shiseido Compa	any, Limited.),	1-7	
]	17 June, 1997 (17.06.97),			
	L. C.			
	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
	I categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inte- priority date and not in conflict with th		
conside	ered to be of particular relevance document but published on or after the international filing	understand the principle or theory unde "X" document of particular relevance; the	erlying the invention	
date	•	considered novel or cannot be consider	red to involve an inventive	
cited to	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is o establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the	claimed invention cannot be	
	reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step combined with one or more other such		
means	ent published prior to the international filing date but later	combination being obvious to a person document member of the same patent f	skilled in the art	
than the	e priority date claimed	& document member of the same patents		
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear		
01 3	September, 2000 (01.09.00)	12 September, 2000 ((12.09.00)	
Nows and m	W JJacob of Abo ICA/	A 0 -2-3 -65		
	nailing address of the ISA/ anese Patent Office	Authorized officer		
]		m Isahasa Na		
Facsimile No	5.	Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03744

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
	Claims (Family: none)	
A	EP, 870785, A (3V SIGMA S.p.A), 14 October, 1998 (14.10.98), Claims	1-7
	& CA, 2234471, A & JP, 10-324717, A	
	·	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

	属する分野の分類(国際特許分類 (IPC)) CO8L 33/02, CO8K 5/103, CO8F 20/04	-	
B. 調査を	<u> </u>		
調査を行った	最小限資料(国際特許分類(IPC))	4 00 /00 000E 000 /04 000 /06	
Int. CI,	CO8L 33/02, CO8L 35/00, CO8K 5/103, CO8F 20/0	4-20/00, Coor 220/04-220/00	
	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 新案公報 1926-1996年		
日本国公開	実用新案公報 1971-2000年		
	新案登録公報 1996-2000年 実用新案公報 1994-2000年		
国際調査で使	用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
,	WPI/L(DERWENT)		
C. 関連す	ると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	さは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-157531, A (日本台		1-4
	18.6月.1996(18.06. 段落番号【0002】,【0005】		
	2], [0015] ~ [0016], [0036] (ファミリーなし)		
x	JP,8-157606,A (日本合同	おから 18	1-4
^	6月. 1996(18. 06. 96),	特許請求の範囲、	1 1
	段落番号【0002】,【0006】	~ [0007], [001	
又 C欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献 「A」特に関	のカテゴリー 連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表:	された文献であって
もの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日		て出願と矛盾するものではなく、 論の理解のために引用するもの	発明の原理又は理
以後に	公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する		の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以	
文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの	
	頭目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 	「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.09.00		国際調査報告の発送日 12.09.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP)		特許庁審査官(権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 8 9 3 0
郵便番号100-8915		~	5
東京 東京	都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	四線 3493

ン(続き). 用文献の	関連すると認められる文献	関連する
ラテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	詩求の範囲の番号
X	2],【0015]~【0016],【0021],【0033]~【0034】(ファミリーなし) EP,349240, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD), 3. 1月. 1990(03. 01. 90), 特許請求の範囲、第4頁 49行~第5頁32行,第6頁35行~45行,第14頁Table 1 & US,4973632,A & US,5026800,A &	1 — 7
A	US,5244735,A & JP,2-191604,A JP,9-157130, A (株式会社資生堂), 17.6月.19 97(17.06.97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1 – 7
A	EP,870785,A(3V SIGMA S.p.A)14.10月.1998 (14.10.98),特許請求の範囲 & CA,2234471,A & JP,10-324717,A	1 – 7
	·	
	·	
	·	
	·	
	·	